

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 16 giugno 1910.

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Sopra una proprietà caratteristica delle superficie rigate applicabili sul catenoide.* Nota del Socio L. BIANCHI.

1. La classe completa delle superficie rigate applicabili sul catenoide è formata, come ben si sa, dalle superficie luogo delle binormali delle curve a torsione costante.

Una semplice proprietà geometrica che caratterizza queste rigate è data, come mi propongo qui di dimostrare, dal seguente teorema:

Sopra due qualunque asintotiche curvilinee di queste rigate è costante l'angolo che formano le coppie di piani osculatori alle due asintotiche in punti situati sopra una medesima generatrice; e viceversa se una rigata gode di tale proprietà, per tutte le coppie di asintotiche curvilinee, essa è applicabile sul catenoide.

Sia R una qualunque rigata, γ la sua linea di stringimento; indichiamo con v l'arco di γ contato da un punto fisso, con u la lunghezza di generatrice a partire da γ (dal punto centrale), e sia $\theta = \theta(v)$ l'angolo d'inclinazione della generatrice sopra γ . Per l'elemento lineare di R avremo

$$(1) \quad ds^2 = du^2 + 2 \cos \theta \, du \, dv + (M^2 u^2 + 1) \, dv^2,$$

dove anche M sarà funzione della sola v (cfr. le mie *Lezioni di geometria*

differenziale, t. I, Cap. VIII). La curvatura K della rigata R è data da

$$K = - \frac{M^2 \operatorname{sen}^2 \theta}{(M^2 u^2 + \operatorname{sen}^2 \theta)^2},$$

onde pei coefficienti D, D' della seconda forma fondamentale risulta

$$D = 0, \quad D' = \frac{M \operatorname{sen} \theta}{\sqrt{M^2 u^2 + \operatorname{sen}^2 \theta}}.$$

Per il terzo coefficiente D'' vale poi la formola di Codazzi

$$\frac{\partial D''}{\partial u} = \left\{ \begin{matrix} 12 \\ 2 \end{matrix} \right\} D'' + \frac{\partial D'}{\partial v} + \left[\left\{ \begin{matrix} 12 \\ 1 \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} 22 \\ 2 \end{matrix} \right\} \right] D',$$

che sostituendo i valori effettivi dei simboli di Christoffel per la (1)

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{matrix} 12 \\ 1 \end{matrix} \right\} &= - \frac{M^2 u \cos \theta}{M^2 u^2 + \operatorname{sen}^2 \theta}, \quad \left\{ \begin{matrix} 12 \\ 2 \end{matrix} \right\} = \frac{M^2 u}{M^2 u^2 + \operatorname{sen}^2 \theta}, \\ \left\{ \begin{matrix} 22 \\ 2 \end{matrix} \right\} &= \frac{MM' u^2 + M^2 u \cos \theta + \theta' \operatorname{sen} \theta \cos \theta}{M^2 u^2 + \operatorname{sen}^2 \theta}, \end{aligned}$$

diventa

$$\begin{aligned} \frac{\partial D''}{\partial u} &= \frac{M^2 u}{M^2 u^2 + \operatorname{sen}^2 \theta} D'' + \\ &+ \frac{M^2 (M \cos \theta \cdot \theta' - M' \operatorname{sen} \theta) (u^2 - \operatorname{sen}^2 \theta) - 2 M^3 u \operatorname{sen} \theta \cos \theta}{(M^2 u^2 + \operatorname{sen}^2 \theta)^{\frac{3}{2}}}, \end{aligned}$$

dove gli accenti indicano derivazioni rapporto a v .

Integrando l'equazione superiore, lineare in D'' , si trova subito

$$(2) \quad D'' = \sqrt{M^2 u^2 + \operatorname{sen}^2 \theta} \left\{ \Phi(v) + \frac{(M' \operatorname{sen} \theta - M \cos \theta \cdot \theta') u + M \operatorname{sen} \theta \cos \theta}{M^2 u^2 + \operatorname{sen}^2 \theta} \right\},$$

dove $\Phi(v)$ è una funzione arbitraria di v , che fissa la forma della rigata R di elemento lineare (1) che si considera. Con questo valore (2) di D'' l'equazione differenziale delle asintotiche curvilinee di R

$$2D'du + D''dv = 0$$

si scrive

$$\begin{aligned} (3) \quad 2M \operatorname{sen} \theta \frac{du}{dv} + \Phi(v) (M^2 u^2 + \operatorname{sen}^2 \theta) + \\ + (M' \operatorname{sen} \theta - M \cos \theta \cdot \theta') u + M \operatorname{sen} \theta \cos \theta = 0. \end{aligned}$$

Per la nostra ricerca, in luogo della funzione incognita u di v , conviene introdurre l'angolo Ω che il piano tangente, in un punto qualunque

(u, v) della rigata, forma col piano tangente nel punto centrale $(0, v)$, ciò che si fa colla formola di Chasles

$$\operatorname{tang} \Omega = \frac{Mu}{\operatorname{sen} \theta}.$$

Di qui si ha

$$u = \frac{\operatorname{sen} \theta}{M} \operatorname{tang} \Omega$$

$$\frac{du}{dv} = \frac{M \cos \theta \cdot \theta' - M' \operatorname{sen} \theta}{M^2} \operatorname{tang} \Omega + \frac{\operatorname{sen} \theta}{M} \frac{1}{\cos^2 \Omega} \frac{d\Omega}{dv},$$

e sostituendo nella (3) e moltiplicando per $\cos^2 \Omega$, si ha l'equazione differenziale delle asintotiche curvilinee sotto la forma cercata:

$$(4) \quad 2 \operatorname{sen}^2 \theta \frac{d\Omega}{dv} + \frac{\operatorname{sen} \theta}{M} (M \cos \theta \cdot \theta' - M' \operatorname{sen} \theta) \operatorname{sen} \Omega \cos \Omega + \\ + \Phi(v) \operatorname{sen}^2 \theta + M \operatorname{sen} \theta \cos \theta \cos^2 \Omega = 0.$$

Ora, affinchè la rigata R goda della proprietà enunciata nel teorema, occorre e basta che, detta Ω_1 una soluzione particolare della (4), la soluzione generale sia

$$\Omega = \Omega_1 + \operatorname{cost},$$

per la qual cosa i coefficienti della equazione differenziale (4) non dovranno contenere Ω . Le condizioni necessarie e sufficienti si traducono dunque nelle due relazioni

$$M \cos \theta \cdot \theta' - M' \operatorname{sen} \theta = 0, \quad M \operatorname{sen} \theta \cos \theta = 0,$$

e queste, escludendo il caso delle sviluppabili, danno

$$\theta = \frac{\pi}{2}, \quad M = \operatorname{cost},$$

valori che caratterizzano appunto le superficie delle binormali delle curve a torsione costante $\frac{1}{M}$.

Il teorema è così dimostrato.

2. Alla proprietà riconosciuta caratteristica per le deformate rigate del catenoide si può dare una nuova forma, ricorrendo alla teoria delle deformazioni infinitesime delle superficie.

Per questo considererò qui una classe di deformazioni infinitesime delle superficie rigate in generale, a cui già ho accennato a pag. 53 del vol. II delle *Lezioni*, e ricercherò la più generale deformazione infinitesima di una rigata R nella quale gli spostamenti dei singoli punti avvengono normalmente alle generatrici.

Riferiamo la rigata R alle sue generatrici (v) ed alle traiettorie ortogonali (u), e sia

$$(5) \quad ds^2 = du^2 + \{ (u - \alpha)^2 + \beta^2 \} dv^2$$

il quadrato dell'elemento lineare di R, dove α , β sono funzioni della sola v .
Pei coefficienti D, D', D'', posto

$$\text{abbiamo} \quad G = (u - \alpha)^2 + \beta^2,$$

$$(6) \quad D = 0, \quad D' = \frac{\beta}{\sqrt{G}},$$

mentre la seconda equazione di Codazzi dà

$$(7) \quad \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{D''}{\sqrt{G}} \right) = \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\beta}{G} \right).$$

In ogni punto della rigata introduciamo il triedro trirettangolo formato dalla direzione (X_1, Y_1, Z_1) della generatrice, da quella (X_2, Y_2, Z_2) della tangente alla linea (u) e dalla normale (X_3, Y_3, Z_3) alla superficie; sussistono allora le formole (cfr. *Lezioni*, vol. II, pag. 90)

$$(\alpha) \quad \frac{\partial x}{\partial u} = X_1, \quad \frac{\partial x}{\partial v} = \sqrt{G} X_2,$$

$$(\beta) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial X_1}{\partial u} = 0, \quad \frac{\partial X_2}{\partial u} = \frac{\beta}{G} X_3, \quad \frac{\partial X_3}{\partial u} = -\frac{\beta}{G} X_2, \\ \frac{\partial X_1}{\partial v} = \frac{u - \alpha}{\sqrt{G}} X_2 + \frac{\beta}{\sqrt{G}} X_3, \quad \frac{\partial X_2}{\partial v} = -\frac{u - \alpha}{\sqrt{G}} X_1 + \frac{D''}{\sqrt{G}} X_3, \\ \frac{\partial X_3}{\partial v} = -\frac{\beta}{\sqrt{G}} X_1 - \frac{D''}{\sqrt{G}} X_2, \text{ ecc.} \end{array} \right.$$

Ora, si consideri in ogni punto (u, v) di R una direzione ($\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z}$) normale alla generatrice ed inclinata dell'angolo $\sigma = \sigma(u, v)$ sulla superficie, sicchè avremo

$$(8) \quad \bar{X} = \cos \sigma X_2 + \sin \sigma X_3,$$

e derivando rapporto ad u, v coll'osservare le (β)

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \bar{X}}{\partial u} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial u} + \frac{\beta}{G} \right) (-\sin \sigma X_2 + \cos \sigma X_3) \\ \frac{\partial \bar{X}}{\partial v} = -\left(\cos \sigma \frac{u - \alpha}{\sqrt{G}} + \sin \sigma \frac{\beta}{\sqrt{G}} \right) X_1 + \\ \quad + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial v} + \frac{D''}{\sqrt{G}} \right) (-\sin \sigma X_2 + \cos \sigma X_3). \end{array} \right.$$

Cerchiamo ora come dobbiamo prendere la funzione incognita $\sigma(u, v)$, affinchè esista una deformazione infinitesima di R nella quale gli spostamenti dei singoli punti (u, v) avvengano nella direzione $(\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z})$. Le componenti dello spostamento saranno

$$\bar{x} = \varrho \bar{X}, \quad \bar{y} = \varrho \bar{Y}, \quad \bar{z} = \varrho \bar{Z},$$

ove ϱ è l'ampiezza. Scrivendo le tre condizioni caratteristiche per le deformazioni infinitesime (*Lezioni*, vol. II, pag. 4)

$$\sum \frac{\partial x}{\partial u} \frac{\partial \bar{x}}{\partial u} = 0, \quad \sum \frac{\partial x}{\partial v} \frac{\partial \bar{x}}{\partial v} = 0, \quad \sum \left(\frac{\partial x}{\partial u} \frac{\partial \bar{x}}{\partial v} + \frac{\partial x}{\partial v} \frac{\partial \bar{x}}{\partial u} \right) = 0,$$

coll'osservare le (α) e le (9), si vede che la prima di esse è un'identità e le altre due danno

$$(10) \quad \begin{cases} \frac{\partial \log(\varrho \cos \sigma)}{\partial u} = 2 \frac{\beta}{G} \tan \sigma + \frac{u - \alpha}{G}, \\ \frac{\partial \log(\varrho \cos \sigma)}{\partial v} = \frac{D''}{\sqrt{G}} \tan \sigma. \end{cases}$$

Basta dunque che σ soddisfi alla condizione d'integrabilità per le (10), che servendosi della equazione (7) di Codazzi diventa

$$(11) \quad \frac{D''}{\sqrt{G}} \frac{\partial \sigma}{\partial u} - \frac{2\beta}{G} \frac{\partial \sigma}{\partial v} = \sin \sigma \cos \sigma \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\beta}{G} \right) + \cos^2 \sigma \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{u - \alpha}{G} \right).$$

Ad ogni soluzione σ di questa equazione del 1° ordine corrisponde dunque una deformazione infinitesima della rigata R della specie voluta. La soluzione σ risulta determinata se si fissa (ad arbitrio) il valore di σ lungo una generatrice; abbiamo dunque il risultato:

Qualunque rigata R ammette deformazioni infinitesime nelle quali i punti si spostano normalmente alle generatrici, e lungo una generatrice si possono assegnare ad arbitrio le direzioni degli spostamenti normali alla generatrice.

È da osservarsi che in queste deformazioni infinitesime delle rigate le generatrici non restano rettilinee.

3. Possiamo trasformare il risultato ora ottenuto in un altro che corrisponde al teorema generale secondo cui le deformazioni infinitesime si collegano alle congruenze W (*Lezioni*, vol. II, pag. 52).

Ad ogni punto $P \equiv (u, v)$ della rigata si faccia corrispondere quel punto $P_1 \equiv (u_1, v)$, situato sulla medesima generatrice (v) , nel quale la normale $(X_3^{(1)}, Y_3^{(1)}, Z_3^{(1)})$ ha la direzione $(\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z})$ dello spostamento in P e dimostriamo il seguente teorema:

Quando il punto P descrive un'asintotica curvilinea, il punto corrispondente P_1 descrive un'altra asintotica.

Troviamo in primo luogo le formole effettive di corrispondenza osservando che pei valori $X_1^{(1)}, X_2^{(1)}, X_3^{(1)}$ di X_1, X_2, X_3 nel punto P_1 si ha

$$(12) \quad \begin{cases} X_1^{(1)} = X_1(u_1, v) = X_1 \\ X_2^{(1)} = X_2(u_1, v) = \operatorname{sen} \sigma X_2 - \cos \sigma X_3 \\ X_3^{(1)} = X_3(u_1, v) = \cos \sigma X_2 + \operatorname{sen} \sigma X_3. \end{cases}$$

Per la formola (β) è

$$\frac{\partial X_1^{(1)}}{\partial v} = \frac{u_1 - \alpha}{\sqrt{G_1}} X_2^{(1)} + \frac{\beta}{\sqrt{G_1}} X_3^{(1)} (G_1 = (u_1 - \alpha)^2 + \beta^2)$$

e quindi

$$\begin{aligned} \frac{u_1 - \alpha}{\sqrt{G_1}} (\operatorname{sen} \sigma X_2 - \cos \sigma X_3) + \frac{\beta}{\sqrt{G_1}} (\cos \sigma X_2 + \operatorname{sen} \sigma X_3) = \\ = \frac{u - \alpha}{\sqrt{G}} X_2 + \frac{\beta}{\sqrt{G}} X_3, \end{aligned}$$

onde segue

$$\begin{cases} \frac{u_1 - \alpha}{\sqrt{G_1}} \operatorname{sen} \sigma + \frac{\beta \cos \sigma}{\sqrt{G_1}} = \frac{u - \alpha}{\sqrt{G}} \\ -\frac{u_1 - \alpha}{\sqrt{G_1}} \cos \sigma + \frac{\beta \operatorname{sen} \sigma}{\sqrt{G_1}} = \frac{\beta}{\sqrt{G}}. \end{cases}$$

Risolvendo queste ultime, abbiamo le formole di corrispondenza cercate

$$(13) \quad \begin{cases} \frac{u_1 - \alpha}{\sqrt{G_1}} = \frac{(u - \alpha) \operatorname{sen} \sigma - \beta \cos \sigma}{\sqrt{G}} \\ \frac{\beta}{\sqrt{G_1}} = \frac{(u - \alpha) \cos \sigma + \beta \operatorname{sen} \sigma}{\sqrt{G}}, \end{cases}$$

ovvero anche

$$(13^*) \quad \frac{u_1 - \alpha}{\sqrt{G_1}} = \frac{\frac{u - \sigma}{\beta} \operatorname{tg} \sigma - 1}{\frac{u - \alpha}{\beta} + \operatorname{tg} \sigma}.$$

Indichiamo ora Ω, Ω_1 gli angoli d'inclinazione dei piani tangenti in P, P_1 sul piano centrale, onde per la formola di Chasles

$$\operatorname{tang} \Omega = \frac{u - \alpha}{\beta}, \quad \operatorname{tg} \Omega_1 = \frac{u_1 - \alpha}{\beta},$$

e la (13*) equivale perciò alla seguente

$$(14) \quad \Omega_1 \equiv \frac{\pi}{2} + \Omega + \sigma.$$

Differenziando la (12₃) ed osservando le (β), viene

$$dX_3^{(1)} = -\frac{\beta}{G_1} X_2^{(1)} du_1 - \left(\frac{\beta}{\sqrt{G_1}} X_1^{(1)} + \frac{D_1''}{\sqrt{G_1}} X_2^{(1)} \right) dv,$$

dove D_1'' indica il valore di D'' in P_1 . Se si applicano le medesime formole (β) al secondo membro della (13₃) e si paragona col risultato precedente, si ottiene l'identità

$$(15) \quad \frac{\beta}{G_1} du_1 + \frac{D_1''}{\sqrt{G_1}} dv = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial u} + \frac{\beta}{G} \right) du + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial v} + \frac{D''}{\sqrt{G}} \right) dv.$$

Dobbiamo dimostrare che se $P \equiv (u, v)$ descrive un'asintotica curvilinea, anche $P_1 \equiv (u_1, v)$ descrive un'altra asintotica; ciò equivale a dire che se è verificata l'equazione differenziale

$$(16) \quad \frac{2\beta}{G} du + \frac{D''}{\sqrt{G}} dv = 0,$$

lo sarà anche l'altra

$$\frac{2\beta}{G_1} du_1 + \frac{D_1''}{\sqrt{G_1}} dv = 0,$$

ovvero, per la (15), e per la (16) stessa

$$(17) \quad d\sigma + \frac{\beta}{G_1} du_1 - \frac{\beta}{G} du = 0.$$

Così dunque tutto si riduce a provare che dalla (16) segue la (17).

Differenziando

$$u_1 = \alpha + \beta \operatorname{tg} \Omega_1,$$

coll'osservare che

$$\frac{1}{\cos^2 \Omega_1} = \frac{G_1}{\beta^2}$$

risulta

$$\frac{\beta}{G_1} du_1 = d\Omega_1 + \frac{\beta}{G_1} (\alpha' + \beta' \operatorname{tg} \Omega_1) dv.$$

Similmente abbiamo

$$\frac{\beta}{G} du = d\Omega + \frac{\beta}{G} (\alpha' + \beta' \operatorname{tg} \Omega) dv,$$

e sottraendo dalla precedente, coll'osservare la (14), viene

$$\frac{\beta}{G_1} du_1 - \frac{\beta}{G} du = d\sigma - \frac{\beta}{G} (\alpha' + \beta' \operatorname{tg} \Omega) + \frac{\beta}{G_1} (\alpha' + \beta' \operatorname{tg} \Omega_1),$$

sicchè la (17) si cangia nell'altra equivalente

$$2d\sigma - \frac{\beta}{G} (\alpha' + \beta' \operatorname{tg} \Omega) dv + \frac{\beta}{G_1} (\alpha' + \beta' \operatorname{tg} \Omega_1) dv = 0,$$

od anche

$$2 \frac{\partial \sigma}{\partial u} du + 2 \frac{\partial \sigma}{\partial v} dv - \frac{\beta}{G} (\alpha' + \beta' \operatorname{tg} \Omega) dv + \frac{\beta}{G_1} (\alpha' + \beta' \operatorname{tg} \Omega_1) dv = 0.$$

Sostituendo in questa, per du, dv , le quantità proporzionali, secondo la (16),

$$du:dv::\frac{D''}{\sqrt{G}}:-\frac{2\beta}{G},$$

siamo ridotti a verificare che si ha identicamente

$$\frac{D''}{\sqrt{G}} \frac{\partial \sigma}{\partial u} - \frac{2\beta}{G} \frac{\partial \sigma}{\partial v} = \frac{\beta}{G} \left\{ \frac{\beta}{G_1} (\alpha' + \beta' \operatorname{tg} \Omega_1) - \frac{\beta}{G} (\alpha' + \beta' \operatorname{tg} \Omega) \right\}.$$

Se si osserva l'equazione differenziale (11) cui soddisfa σ e le formole

$$\frac{\beta^2}{G} = \cos^2 \Omega, \quad \frac{\beta^2}{G_1} = \cos^2 \Omega_1,$$

l'identità da verificarsi diventa

$$\begin{aligned} \operatorname{sen} \sigma \cos \sigma \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\beta}{G} \right) + \cos^2 \sigma \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{u - \alpha}{G} \right) &= \\ &= \frac{1}{G} \{ \alpha' (\cos^2 \Omega_1 - \cos^2 \Omega) + \beta' (\operatorname{sen} \Omega_1 \cos \Omega_1 - \operatorname{sen} \Omega \cos \Omega) \} = \\ &= \frac{1}{G} \operatorname{sen} (\Omega_1 - \Omega) \{ -\alpha' \operatorname{sen} (\Omega_1 + \Omega) + \beta' \cos (\Omega_1 + \Omega) \}, \end{aligned}$$

alla quale, per la (14), si può dare la forma

$$\begin{aligned} \operatorname{sen} \sigma \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\beta}{G} \right) + \cos \sigma \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{u - \alpha}{G} \right) + \\ + \frac{1}{G} \{ \alpha' (\cos 2\Omega + \sigma) + \beta' \operatorname{sen} (2\Omega + \sigma) \} = 0, \end{aligned}$$

o in fine

$$\begin{aligned} \operatorname{sen} \sigma \left\{ \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\beta}{G} \right) + \frac{1}{G} (\beta' \cos 2\Omega - \alpha' \operatorname{sen} 2\Omega) \right\} + \\ + \cos \sigma \left\{ \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{u - \alpha}{G} \right) + \frac{1}{G} (\alpha' \cos 2\Omega - \beta' \operatorname{sen}^2 2\Omega) \right\} = 0. \end{aligned}$$

Ma da $\operatorname{tg} \Omega = \frac{u - \alpha}{\beta}$ segue

$$\operatorname{sen} 2\Omega = \frac{2\beta(u - \alpha)}{G}, \quad \cos 2\Omega = \frac{\beta^2 - (u - \alpha)^2}{G^2},$$

e l'ultima identità da verificarsi resta quindi

$$\begin{aligned} \operatorname{sen} \sigma \left\{ \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\beta}{G} \right) + \frac{\beta' [\beta^2 - (u - \alpha)^2] - 2\beta\alpha'(u - \alpha)}{G^2} \right\} + \\ \cos \sigma \left\{ \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{u - \alpha}{G} \right) + \frac{2\beta\beta'(u - \alpha) + \alpha' [\beta^2 - (u - \alpha)^2]}{G^2} \right\} = 0. \end{aligned}$$

Ora qui i due coefficienti di $\operatorname{sen} \sigma$, $\cos \sigma$ sono identicamente nulli ed il nostro teorema è dimostrato.

4. Resta così provato che nella corrispondenza di punto a punto, stabilita sulla rigata R al principio del n. 3, vengono conservate insieme le asintotiche rettilinee (generatrici) e quelle curvilinee. Essa è d'altronde *la più generale trasformazione* della rigata in sé che conservi le asintotiche dei due sistemi; e in vero si è visto al n. 2 che l'angolo σ resta affatto arbitrario lungo una generatrice, cioè resta arbitraria *per una generatrice* la legge di corrispondenza dei punti P, P_1 . Dopo queste osservazioni, possiamo caratterizzare le deformazioni infinitesime delle rigate al n. 2 colla costruzione geometrica seguente:

Di una qualunque rigata R si consideri una trasformazione in sé medesima che conservi le generatrici e le asintotiche curvilinee, e del resto arbitraria; ne resta individuata una deformazione infinitesima della rigata nella quale ciascun punto P si sposta nella direzione parallela alla normale nel punto corrispondente P_1 .

Sotto questa forma il nostro risultato corrisponde perfettamente alla costruzione generale che collega le deformazioni infinitesime delle superficie alle congruenze W (*Lezioni*, vol. II, pag. 52); soltanto, nel caso attuale, avviene che la doppia infinità di raggi della congruenza W si riduce alla semplice infinità dei raggi della rigata.

Ritorniamo in fine alle speciali rigate deformate del catenoide ed alla loro proprietà caratteristica del n. 1. Se per una tale rigata fissiamo la legge di corrispondenza dei punti P, P_1 lungo una generatrice in guisa che

Gli ordini delle funzioni costituiscono una categoria di enti, chiamati ancora grandezze, più ampia della categoria q delle quantità reali.

Gli ordini di e^x , e^{x^2} , ... sono tutti infiniti, ognuno più grande del precedente. Gli ordini di $\log x$, $\log \log x$, ... sono grandezze, maggiori di 0, e minori d'ogni numero reale positivo, e ognuno è minore del precedente. Così si presentano degli infiniti e infinitesimi attuali.

La somma degli ordini delle funzioni fx e gx si suol definire come l'ordine del prodotto $fx \times gx$, ove varii x :

$$(5) \quad \text{ord } f + \text{ord } g = \text{ord } fx \times gx | x.$$

Questa definizione ha il difetto formale di esprimere $\text{ord } f + \text{ord } g$ non già mediante $\text{ord } f$ e $\text{ord } g$, ma bensì mediante f e g , che non sono individuate dai loro ordini. In altre parole, la definizione (5) deve essere accompagnata dalla dimostrazione che la somma considerata non varia, se al posto di f e di g pongo altre funzioni aventi lo stesso ordine. E la cosa è facile a farsi.

La difficoltà incomincia colla definizione del prodotto degli ordini.

Il Borel, *Leçons sur la théorie de la croissance*, Paris, 1910, ha ripreso a trattare la teoria degli ordini degli infiniti. Egli definisce, a pag. 20, il prodotto degli ordini di fx e gx come l'ordine della funzione di funzione fg , cioè:

$$\text{ord } f \times \text{ord } g = \text{ord } f(gx) | x.$$

Questa definizione ha lo stesso difetto formale della (5); ma questo difetto ora è reale. Il sig. V. Mago, nella sua tesi manoscritta per la laurea all'università di Torino, osserva che effettivamente $\text{ord } f \times \text{ord } g$ non è funzione di $\text{ord } f$, e di $\text{ord } g$, ma dipende dalla scelta delle funzioni f e g ; ossia sostituendo f e g con funzioni f' e g' , tali che $\text{ord } f = \text{ord } f'$, e $\text{ord } g = \text{ord } g'$, non segue $\text{ord } f \times \text{ord } f' = \text{ord } g \times \text{ord } g'$. Basta verificarlo sull'esempio:

$$fx = f'x = e^x, \quad gx = x, \quad g'x = 2x.$$

Lo stesso inconveniente presenta la definizione che il Borel dà a pag. 37, che equivale a scrivere:

$$(\text{ord } f) \times (\text{ord } g) = \text{ord } e^{\frac{\log fx \times \log gx}{\log x}} | x,$$

che dà la moltiplicazione di due numeri, ma in cui il secondo membro non si presenta, e non si può ridurre ad essere una funzione di $\text{ord } f$, e di $\text{ord } g$. Risulta dallo stesso esempio.

2. Il fatto che si può definire la somma, ma non il prodotto di due ordini ci conduce all'osservazione che la definizione dell'uguaglianza degli

ordini ha dell'arbitrario. Le funzioni f e g hanno lo stesso ordine, se il limite del loro rapporto è finito; ma questo caso si può distinguere in altri, secondochè il rapporto è minore o maggiore di 1, ed essendo l'unità, secondochè vi converge crescendo o decrescendo, ecc. Invece del rapporto, prendendo i logaritmi, si può considerare la differenza fra due funzioni. Così si è condotti ad unire ad ogni funzione un nuovo ente, che rappresenta l'ultimo modo di comportarsi della funzione, e che, in mancanza di termine più appropriato, dirò suo *fine*, e che si definisce per astrazione come segue.

Il fine d'una funzione avente il valore costante a è questa costante.

Il fine d'una funzione f è maggiore, o eguale, o minore del fine d'una funzione g , se si può determinare un indice m , tale che per ogni indice x da m in poi, sempre si abbia

$$fx > gx, \text{ o } fx = gx, \text{ o } fx < gx.$$

In simboli:

$$(1) \quad a \varepsilon q . \mathcal{O} . \text{fine} (a; N_0) = a$$

$$f, g \varepsilon q F N_0 . \mathcal{O} :$$

$$(2) \quad \text{fine } f > \text{fine } g . = \mathbb{H} N_0 \cap m \varepsilon (x \varepsilon m \vdash N_0 . \mathcal{O}_x . fx > gx)$$

$$(3) \quad = \quad =$$

$$(4) \quad < \quad <$$

Ad ogni successione f corrisponde allora un nuovo ente, suo fine; e questi enti hanno le stesse proprietà delle quantità reali, salvochè non necessariamente il fine di una prima successione f dovrà essere o maggiore, o eguale, o minore del fine d'una seconda; come già avveniva per gli ordini.

Due funzioni, per aver fini eguali, non è necessario che siano sempre eguali; basta lo siano da un certo valore della variabile in poi; ossia il fine di una successione è un ente diverso dalla successione.

Fra i fini delle successioni, ci sono le quantità reali, come risulta dalla (1).

I fini delle funzioni x, x^2, \dots sono infiniti, e ognuno di essi è maggiore dei precedenti. I fini delle funzioni $\frac{1}{x}, \frac{1}{x^2}, \dots$ sono enti maggiori di 0, secondo le definizioni (1) e (2), e minori d'ogni quantità positiva.

Si presentano così nuove categorie di enti infiniti e infinitesimi attuali, o costanti. E si vede che la differenza fra gl'infiniti attuali o costanti, e quelli potenziali o variabili, questione che ha tanto appassionato e ancora appassiona i filosofi matematici, sia una questione di puro linguaggio. La funzione $\frac{1}{x}$, per x tendente ad infinito, è un infinitesimo variabile; il suo fine è un infinitesimo costante.

Sopra i fini possiamo definire tutte le operazioni algebriche:

$$(5) \quad \begin{aligned} \text{fine } f + \text{fine } g &= \text{fine } (fx + gx) | x \\ \text{fine } f \times \text{fine } g &= \text{fine } (fx \times gx) | x, \\ &\text{ecc.} \end{aligned}$$

Si riconosce facilmente che i secondi membri sono funzioni di fine f , e fine g , cioè non si alterano sostituendo a f e g altre funzioni aventi lo stesso fine.

La definizione del fine d'una funzione è indipendente dall'idea di limite; anzi si può definire questo mediante quello:

$$f \in \text{FN}_0 \cap \max \text{Lm } f = \text{L}_1 q \cap a \varepsilon (\text{fine } f < a)$$

cioè il massimo limite, « la plus grande des limites » secondo Cauchy, è il limite inferiore delle quantità reali, più grandi del fine della funzione.

Mediante il fine, si può definire l'ordine d'una funzione

$$\text{ord } f = \text{fine } \frac{\log fx + hx}{\log x},$$

ove hx è una funzione arbitraria, avente un limite finito: $\lim h \varepsilon q$.

L'ordine si presenta come una classe di fini.

L'affermazione che l'ordine del logaritmo è un infinitesimo costante, si traduce allora nell'altra: $\frac{\log \log x}{\log x}$ è un infinitesimo variabile.

Topografia. — « *Media Pars Urbis* ». Rilievo planimetrico ed altimetrico eseguito dagli allievi della Scuola d'applicazione per gli ingegneri di Roma, colla guida del prof. U. Barbieri e dell'ing. G. Cassinis. Nota del Corrispondente V. REINA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Cristallografia — Forma cristallina del salicilato di colesterina. Nota del Corrispondente ETTORE ARTINI.

Le sostanze appartenenti con sicurezza alla classe pediale del sistema triclinico sono relativamente così poco numerose, che credo non inutile descriverne cristallograficamente una nuova, da aggiungersi alle già note, tanto più trattandosi di una sostanza otticamente attiva. È questa l'estere salicilico della colesterina comune (dalla bile); i cristalli studiati furono preparati nel laboratorio di Chimica agraria di questa R. Scuola superiore di Agricoltura, dal prof. A. Menozzi insieme col dott. A. Moreschi: ringrazio qui i gentili colleghi che vollero affidarmi lo studio di questo, come degli altri derivati delle colesterine da loro preparati, e mi comunicarono i dati chimici che qui sotto riporto.

Secondo il dott. L. Golodetz ⁽¹⁾ l'estere salicilico della colesterina comune fonde a 173° C., è anidro, e risponde alla composizione:



Il prodotto da me studiato, preparato secondo il metodo indicato dal Golodetz — per fusione di acido salicilico e colesterina a 170° C. — fonde a 180° C., è pure anidro, e risponde, secondo l'analisi elementare, e i dati di una saponificazione con potassa, alla formula:



Devia a sinistra il piano di polarizzazione della luce:

conc. = 7,66 % cc. di cloroformio

lunghezza del tubo = 1 decimetro

temperatura = 15° C.

$\alpha = -4^{\circ},12,$

da cui

$$\left[\alpha \right]^{15^{\circ} C.}_D = -53^{\circ},78.$$

I cristalli studiati, limpidi, incolori, piccoli ma nitidi, furono ottenuti da diversi solventi (etere acetico, cloroformio ecc.): ma nè il loro abito nè le forme semplici presentarono sensibile variabilità.

⁽¹⁾ *Mitteilung aus D.r Unnas Dermatologicum, in Hamburg.* Rif. in *Chemiker Zeitung*, 1907, II, 1215.

Sistema triclino, classe pediale:

$$\alpha = 92^{\circ}55'24''$$

$$\beta = 101^{\circ}58'32''$$

$$\gamma = 95^{\circ}14'10''$$

$$a : b : c = 0,77364 : 1 : 0,50407.$$

Forme osservate:

$$\{100\}, \{010\}, \{0\bar{1}0\}, \{\bar{1}\bar{1}0\}, \{\bar{1}\bar{2}0\}, \{001\}, \{00\bar{1}\}, \{0\bar{1}1\}, \{01\bar{1}\}.$$

L'abito più comune è rappresentato dalla fig. 1.

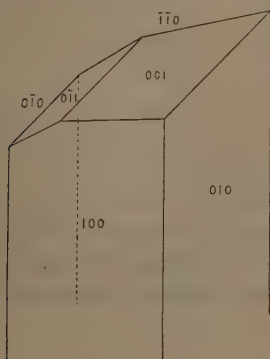


FIG. 1.

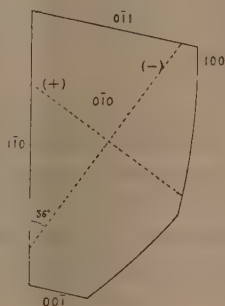


FIG. 2.

I cristalli sono normalmente ben terminati ad una sola estremità di z ; all'altra si presentano di solito facce curve, irregolarmente convergenti verso l'estremità negativa dell'asse verticale. Le forme $\{00\bar{1}\}$ e $\{01\bar{1}\}$ sono cioè ordinariamente mancanti; anche $\{100\}$, nitida e piana verso l'estremità superiore, si incurva fortemente all'estremità inferiore. La mancanza assoluta delle facce parallele a $\{\bar{1}\bar{1}0\}$ e a $\{100\}$ è sicura e costante nei più nitidi dei cristalli studiati; in taluni dei più grossi e imperfetti se ne osservano tracce; queste facce incerte e non misurabili evidentemente non sono equivalenti alle parallele, sempre ampie e brillanti.

Chi voglia altra prova della mancanza di centro di simmetria nei cristalli del salicilato di colesterina, può facilmente procurarsela, facendo cristallizzare sopra un portaoggetti qualche goccia di soluzione satura a caldo in una miscela di etere acetico e alcool etilico: si formano così, per raffreddamento, innumerevoli nitidissimi cristallini lamellari, del tipo di quello rappresentato dalla fig. 2. Mentre a sinistra la faccia $\{0\bar{1}0\}$ è nettamente delimitata dallo spigolo $[0\bar{1}0. \bar{1}\bar{1}0]$, a destra si vede la traccia di $\{100\}$ che solo in alto è retta, e si curva rapidamente in basso, dove le fa seguito un'altra traccia curva, discontinua colla prima, di altro pedion indeterminabile.

Nel quadro seguente sono esposti i risultati del calcolo, messi a riscontro colle osservazioni goniometriche.

Spigoli misurati	N.	Limiti delle osservazioni	Angoli misurati	Angoli calcolati
			Medie	
100.010	9	83,50' - 84,13'	84, 1'	*
100.001	7	77,33 - 77,52	77,41	*
001.010	8	85,44 - 86,11	85,53	*
110.010	10	48,49 - 49,17	49, 5	*
011.010	7	66,39 - 67,16	67, 0	*
011.100	6	81,15 - 81,38	81,24	81°,25'
110.001	6	101,33 - 101,50	101,42	101,44
011.001	7	26,55 - 27,19	27, 6	27, 7
110.011	5	83,28 - 83,45	83,40	83,36
120.010	1	—	31,41	31,33

Sulla (010) una direzione di estinzione (la negativa) fa un angolo di 36° (luce gialla) con lo spigolo [110.010] nell'angolo ottuso che questo fa con lo spigolo [010.011] (cfr. fig. 2). La dispersione delle bisettrici è abbastanza sensibile. Un asse ottico emerge molto obliquamente da (010), ai margini del campo di vista.

Chimica. — *Sopra la decomposizione di alcuni sali d'argento* ⁽¹⁾. Nota del Corrispondente A. ANGELI e di L. ALESSANDRI.

Gli studi che formano l'oggetto delle presenti ricerche, sono una continuazione di quelli eseguiti negli anni precedenti, e riguardano la decomposizione che possono subire taluni sali d'argento che derivano da acidi molto deboli e metalli poco elettroaffini ⁽²⁾. Come venne già accennato a suo tempo, queste decomposizioni presentano una grande analogia con quelle che in altri casi si sono potute realizzare per mezzo della corrente elettrica.

Nella fine dell'ultima Nota ⁽³⁾ venne dimostrato che il sale d'argento dell'isofenilnitrometano in piccola parte perde nitrito d'argento con formazione di stilbene:

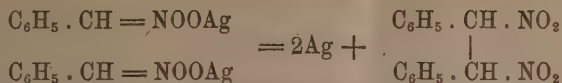


⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studi superiori di Firenze.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, 1909, XVIII, 2° sem., pag. 38; cfr. anche 1908, XVII, pag. 695.

⁽³⁾ Ibidem, 1909, XVIII, 2° sem., pag. 38.

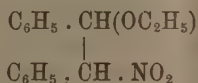
ed il rimanente perde argento per dare origine a due binitroderivati stereoisomeri:



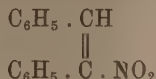
i cui caratteri fisici corrispondono a quelli di due prodotti che vennero preparati da I. Schmidt (1) facendo reagire l'acido nitroso sullo stilbene.

Dai dati che si riscontrano nella letteratura c'era però una divergenza: i binitroderivati ottenuti dallo stilbene per azione degli alcali si resinificavano e nello stesso tempo si formava aldeide benzoica: i nostri prodotti invece per azione dello stesso reattivo, nelle opportune condizioni, davano origine a sostanze ben definite. Per tale ragione abbiamo fatto uno studio comparativo sull'azione degli alcali sui binitroderivati da noi preparati e quelli ottenuti per azione dell'acido nitroso sullo stilbene. In tutti i casi siamo arrivati a prodotti perfettamente identici.

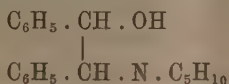
Infatti per azione dell'etilato sodico sull' α -binitroderivato si è potuto ottenere il composto:



Per azione della piperidina su ambedue i binitroderivati si è pervenuti al nitrostilbene:



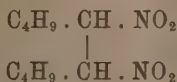
ed insieme alla medesima base priva di residui nitrici



Resta quindi dimostrato che nella decomposizione del sale d'argento dell'isofenilnitrometano si ottengono due binitrostilbene stereoisomeri che senza dubbio stanno fra di loro come l'acido mesotartrico alla forma racemica.

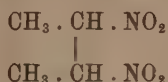
In modo perfettamente analogo procede la scissione dei nitroderivati della serie alifatica.

Il nitropentano (Kahlbaum) fornisce un olio da cui si separa un prodotto che fonde a 110°:



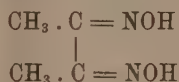
(1) Berliner Berichte, XXXIV, 1901, pag. 3537.

Nello stesso modo dal nitroetano si ottiene un binitrobutano:

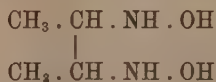


Allo scopo di dimostrare in modo rigoroso che al nuovo composto spetta realmente questa struttura, abbiamo giudicato opportuno trasformarlo in un derivato già noto e di costituzione ben definita, la diossima del diacetile. A tale scopo l'abbiamo ridotto con la quantità calcolata di idrogeno, facendo reagire sopra la soluzione alcoolica di una molecola della sostanza in presenza di polvere di zinco quattro molecole di acido acetico, quante cioè sono necessarie per eliminare due atomi di ossigeno.

Però anche seguendo esattamente queste precauzioni non ci fu possibile pervenire in modo diretto alla diacetildiossima



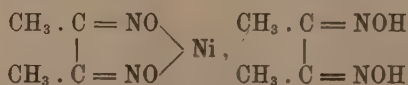
ed in sua vece si ottenne un residuo solubile in acqua, che possiede fortissima proprietà riducente; dapprima si credette che si fosse formata idrossilammina, ma il prodotto non presentava le reazioni caratteristiche di questa sostanza: molto probabilmente il potere riduttore accenna ad una sostanza della forma:



vale a dire ad una idrossilammina sostituita.

Se la nostra supposizione era vera, quest'ultimo composto doveva fornire la diossima per mezzo di un processo d'ossidazione: ma naturalmente si doveva ricorrere a mezzi blandi, giacchè anche le diossime sono a loro volta suscettibili di venire ulteriormente ossidate con gran facilità. Perciò ricorremmo da prima all'ossigeno dell'aria: ma il prodotto di riduzione anche lasciato qualche settimana in capsula all'aperto non accenna ad alterarsi: non si formano i cristalli caratteristici della diossima in parola, e conserva la sua solubilità nell'acqua. Allora ricorremmo ad un artificio che ci condusse subito al risultato cui miravamo.

Dalle belle ricerche di Tschugaëff ⁽¹⁾ è noto che la diacetildiossima coi sali di nichel, fornisce con tutta facilità un composto rosso caratteristico:



⁽¹⁾ Berliner Berichte, XXXVIII, 1905. pag. 2520.

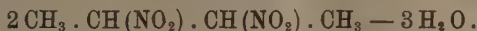
e perciò si fece passare una corrente d'aria nel liquido ottenuto, sciogliendo in acqua il prodotto di riduzione addizionato di solfato di nichel, ammoniaca e cloruro ammonico. Mantenendo calda la soluzione a bagno-maria, la ossidazione procede rapidissima, e dopo pochi minuti si osserva la formazione del prodotto di Tschugaeff.

Il composto per decomposizione con acidi minerali diluiti, mette subito in libertà la diacetildiossima purissima.

A questo riguardo faremo notare che, nel caso nostro, la presenza dei sali di nichel pare che eserciti una doppia azione: quella che permette di isolare la diossima non solo, ma anche quella di favorire l'ossidazione della diidrossilammina. Infatti, come si è accennato, questa non viene modificata dall'ossigeno dell'aria, mentre invece in presenza dei sali di nichel subito dà la diossima: questo metallo, nel caso da noi studiato, agirebbe perciò anche come catalizzatore.

Accenneremo infine che il binitrobutano solido prima descritto per azione della potassa, in soluzione alcoolica, dà nitrito ed il liquido rimane incolore od appena si colora. Se invece si fa reagire la potassa alcoolica sul miscuglio greggio direttamente ottenuto dal nitroetano, allora si ottiene un magnifico sale che si presenta in grandi cristalli colorati intensamente in giallo; è eminentemente esplosivo e facilmente alterabile: anche conservato in essiccatore perde acido nitroso, ed il colore giallo passa al bianco.

Per queste ragioni ne abbiamo appena iniziato lo studio, ma dai pochi dati analitici, che ci fu possibile avere, sembra che esso derivi da un prodotto di condensazione del binitrocomposto primitivo:



Anche l'ossima del piperonalio, il nitrostirola ed il diazobenzolnitroetano formano sali di argento facilmente alterabili: ma dai loro prodotti di decomposizione non si pervenne a nulla di caratteristico.

PARTE SPERIMENTALE.

Azione dell'etilato sodico su α -dinitrostilbene. — Mescolando una soluzione alcoolica di α -dinitrostilbene con una soluzione di sodio in alcool nella quantità corrispondente a due atomi del metallo per ogni molecola del dinitroderivato, si ottiene con leggero riscaldamento un liquido colorato lievemente in giallo, che non intorbida per aggiunta d'acqua, ma precipita con acidi: si separa così un olio che presto solidifica, mentre nel liquido si riscontra la presenza di acido nitroso. Impiegando etilato sodico nelle porzioni di un atomo di sodio per ogni molecola di α -dinitrostilbene, si ottenne invece un miscuglio contenente del binitrocomposto inalterato. Il prodotto purificato dall'alcool, nel quale è assai solubile, si presenta in aghetti

incolori, che fondono a 92°, stabilissimi al permanganato: dà nettamente la reazione di Konowalow.

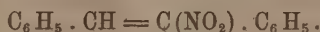
Gr. 0,1950 di sostanza dettero cc. 9,2 di azoto a 17° e 757 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{17}NO_3$
N	5,53	5,16

Per questi dati analitici e le proprietà fisiche e chimiche, questo composto è da ritenersi identico con quello preparato già da Meisenheimer ed Heim ⁽¹⁾ per azione della potassa etilalcolica sul 7.Nitrostilbene.

Azione della Piperidina sopra i dinitrostilbeni. — Aggiungendo della piperidina in lieve eccesso ad una soluzione alcoolica di α o di β -dinitrostilbene si nota un forte ingiallimento del liquido: lasciandolo a sè si depositano dei cristallini aghiformi gialli, che purificati dall'alcool fondono a 73°. Questo prodotto è evidentemente identico a quello ottenuto dai sopraccitati Meisenheimer ed Heim ⁽²⁾ facendo reagire il metilato sodico sopra i binitrostilbeni, ed a quello preparato da Knoevenagel e Walter ⁽³⁾ da benzaldeide e fenilnitrometano in presenza di metilammina. Ha dunque la costituzione già accennata:



Dalle acque madri per aggiunta d'acqua ne precipita ancora, ma assai meno puro: cristallizzandolo dall'alcool si poté separare facilmente da esso una piccola quantità di una sostanza molto meno solubile che fonde a 155°. Questa, purificata da molto alcool, si presenta in ciuffetti d'aghi finissimi incolori col p: f: 156-157°.

Gr. 0,1046 di sostanza dettero cc. 4,2 di azoto a 15° e 760 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{19}H_{23}NO$
N	4,76	4,98

La sostanza non contiene più gruppi nitrici, e ciò spiega come non dia la reazione di Konowalow.

Decomposizione del sale argentario del nitroetano. — Si mescolano agitando e raffreddando con ghiaccio due soluzioni acquose ben fredde del sale sodico del nitroetano e di nitrato d'argento, presi in quantità corrispondenti ai loro pesi molecolari. Si deve aver cura di saturar prima con etere

(¹) Liebig's Annalen, 355, pag. 269.

(²) Liebig's Annalen, 355, pag. 269.

(³) Berliner Berichte, XXXVII, 1904, pag. 4502.

la soluzione del sale sodico: infine tutto si lascia a sè in ghiaccio, sotto uno strato d'etere.

Il sale argentario precipita subito come una massa caseosa bianca, la quale rapidamente imbrunisce: a decomposizione completa il colore del precipitato divenuto polverulento è perfettamente nero, e sulle pareti del recipiente si son formati specchi d'argento metallico ridotto.

Nelle nostre preparazioni non partimmo mai da più di gr. 30 di nitroetano, nè son consigliabili proporzioni maggiori di sostanze per la difficoltà di ben raffreddare la massa semisolido del sale d'argento durante la sua così rapida decomposizione.

Per separare i prodotti formati, dopo aver decantato quanto è possibile l'etere soprastante, si estrae ripetutamente la poltiglia che rimane pure con etere, avendo la precauzione d'usare il medesimo solvente ridistillandolo dopo ogni estrazione, perchè i prodotti son trasportati dal vapor di etere; le acque madri estratte, gialle per piccolissima quantità di sali di argento, si trascurano senz'altro.

Evaporato l'etere delle estrazioni rimane un olio assai denso, colorato debolmente in giallo, che possiede un odore pungente caratteristico, ed anche fortemente raffreddato non cristallizza: ne venne distillata allora nel vuoto una piccola quantità, ed alla pressione di 2 cm. ca. di mercurio passò quasi completamente alla temperatura intorno a 120°: si notò in fine però una decomposizione con sviluppo di vapori nitrosi. Per orientarci sulla sua composizione ne determinammo l'azoto, dopo averlo tenuto nel vuoto su acido-solforico.

Gr. 0,2545 di sostanza dettero cc. 38,4 di azoto a 10° e 756 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_4H_8N_2O_4$
N	18,10	18,91

Desumendo da questa analisi che al dinitroderivato corrispondente alla formula $C_4H_8N_2O_4$ fosse mescolato un prodotto meno ricco d'azoto per la perdita di acido nitroso subita nella decomposizione accennata, si provò a distillare di nuovo frazionatamente, sempre a pressione ridotta (20-30 mm. di mercurio) una maggior quantità dell'olio greggio.

Una prima frazione passò in gran parte sotto 80° e da 80° a 100° si raccolsero solo poche gocce, di una seconda si raccolse ciò che distillava fra 60° e 90° e fra 90° e 120°. Una determinazione di azoto eseguita sulla porzione passata fra 80° e 110° dette numeri che si accordano colla formula $C_4H_7NO_2$ vale a dire per un mononitrodimetilene $CH_3 \cdot CH = C(NO_2) \cdot CH_3$; in appoggio a tale ipotesi sta il fatto che la sostanza è instabilissima al permanganato ed assorbe rapidamente i vapori di bromo.

Un'ultima porzione passata nella distillazione fra 110° e 125° dopo breve tempo si rapprese in una massa cristallina e venne purificata separandone prima l'olio che l'impregnava, poi sciogliendola in pochissimo etere e ricristallizzandola dallo stesso solvente. Separata infine dalle acque madri, ben spremuta fra carta asciugante e seccata su lastra porosa la sostanza, in grandi e bellissimi prismi appiattiti incolori, fonde a 41° e si decompone a 150° ca.; è pochissimo solubile anche a caldo in etere di petrolio, da cui ricristallizza in lamine; molto più solubile in etere etilico, non molto in alcool a freddo. Dà nettamente la reazione di Konowalow.

Gr. 0,1174 di sostanza dettero cc. 18,8 di azoto a 10° e 746 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_4H_8N_2O_4$
N	18,96	18,91

La soluzione alcoolica del composto medesimo dà con potassa metilalcoolica un precipitato bianco, che si discioglie per aggiunta di acqua: aggiungendo alla soluzione divenuta così limpida dell'acido solforico diluito essa intorbida e colora in azzurro una cartina amidoiodurata: si è liberato dunque acido nitroso.

Un poco del precipitato bianco ottenuto in soluzione alcoolica, separato per filtrazione, dà con nitrato di cobalto, acetato sodico ed acido acetico il precipitato di cobaltinitrito potassico: si tratta quindi di nitrito potassico.

Il liquido filtrato si estrasse con etere: si ottenne per svaporamento del solvente un olio giallo di odore pungentissimo: il liquido estratto acidificato con acido solforico intorbidò per separazione di un olio che si mostrò in tutto simile al precedente. Queste sostanze oleose ottenute in piccola quantità, assai volatili, non cristallizzarono nè furono analizzate.

Molto diversamente si comporta con la potassa metilalcoolica l'olio greggio quale si ottiene direttamente dalla decomposizione del sale argentario del nitroetano. Un poco di esso diluito con alcool venne trattato con potassa metilica fino a completa precipitazione di un prodotto cristallino giallo che subito si separa. Si aggiunse infine dell'etere solforico, ed il composto venne separato rapidamente per filtrazione alla pompa, lavato con etere, alcool e pochissima acqua e posto in essiccatore su acido solforico: possiede un color giallo intenso, esplode violentemente per riscaldamento e per percussione, è instabile alla luce anche diffusa: la luce solare diretta lo colora in rosso bruno: lasciato a sè nel vuoto su acido solforico non perde di peso neppure in 12 ore; dopo diverse settimane però, conservato in essiccatore all'oscuro, si trovò che si decomponenza lentamente con sviluppo di vapori nitrosi e decoloramento dei cristalli.

Esso non è molto solubile a freddo in acqua, dalla quale in piccola quantità può venir ricristallizzato e da cui si ottiene in prismi molto bril-

lanti e rifrangenti; ma la sua soluzione acquosa, specialmente se in gran massa e concentrata, per riscaldamento già avanti l'ebullizione si decompone vivamente e rapidamente, sviluppando ossido d'azoto ed odore di diacetile, mentre il liquido si decolora e si separano gocciollette oleose, volatili in parte in corrente di vapore. Le determinazioni di azoto e di potassio dettero i seguenti risultati.

Gr. 0,1334 di sostanza dettero cc. 19,2 di azoto ad 11° e 758 mm.

» 0,1385 di sostanza dettero gr. 0,0765 di solfato potassico.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_8N_4O_8K_2$
N	17,26	17,61
K	24,76	24,53

Le acque madri di questo sale avevano un odore pungente: furono estratte con etere e questo per svaporamento lasciò un olio appena colorato, i vapori del quale attaccano fortemente le mucose; dopo lungo tempo, all'aria, cominciarono a cristallizzare grossi prismi incolori, che purificati fondevano a 40° anche mescolati con quelli descritti precedentemente: le due sostanze son dunque identiche. Si può quindi separare il dinitrobutano solido dall'olio ottenuto direttamente dalla decomposizione del sale argentario del nitroetano, anche con questo procedimento purchè non si aggiunga eccesso di potassa alcoolica nel precipitare il sale giallo.

Riduzione dei dinitroderivati. — Una molecola del dinitroderivato solido (p. f. 41°) viene sciolta in alcool e trattata con leggero eccesso di polvere di zinco, poi goccia a goccia raffreddando ed agitando si aggiungono 4 molecole di acido acetico glaciale; infine si scalda lievemente, si filtra ed il liquido vien concentrato sino a consistenza sciropposa. Si riprende questo sciroppo con acqua e qualche goccia di acido cloridrico diluito fino a scomparsa dell'intorbidamento bianco, che da prima si forma. Alla soluzione, che riduce fortemente a freddo il liquido del Fehling, si aggiunge cloruro ammonico in eccesso, ammoniacca e solfato di nichel: si osserva allora che lentamente alla superficie va formandosi una polvere pesante colorata in rosso. Questa polvere viene separata per filtrazione, lavata bene con acqua e sospesa in acqua distillata vien decomposta con acido solforico diluito tanto che scompaia il color rosso; estraendo poi con etere per evaporazione del solvente si ottengono cristalli incolori che fondono a 230° con decomposizione. Si può affrettare la formazione del composto rosso di Tschugaeff operando a caldo e facendo passar nel liquido una corrente d'aria. La dimetilglossissima ottenuta fu bollita con poco etere per lavarla: allora fuse a 233-234° con decomposizione e seccata a 100° fornì i seguenti dati analitici.

Gr. 0,1514 di sostanza dettero cc. 30,2 di azoto a 12° e 772 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_8N_2O_2$
N	24,27	24,13

Bollita con acido cloridrico diluito riduce a freddo il liquido del Fehling e nello stesso tempo si manifesta l'odore caratteristico del diacetile.

Decomposizione del sale argentario del nitropentano. — Il sale argentario del nitropentano, preparato nello stesso modo e nelle stesse condizioni descritte per quello del nitroetano, precipita lievemente colorato in giallo ed imbrunisce con minor rapidità.

A decomposizione completa si estraggono i prodotti formati col procedimento già descritto: però l'olio ottenuto per svaporamento dell'etere, lasciato a sè in essiccatore, depone lentamente dei cristalli incolori, che si separano per filtrazione alla pompa e si asciugano bene su lastra porosa.

Il composto è assai solubile in etere etilico, poco in alcool anche a caldo: lo si cristallizzò da poco etere e si ottenne così in bei prismi incolori, che fondono a 109-110°.

Gr. 0,1323 di sostanza dettero cc. 13,4 di azoto a 9° e 751 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{10}N_2O_4$
N	12,12	12,07

Presenta la reazione di Konowalow.

La sua soluzione alcoolica dà con potassa metilica un precipitato bianco che si discioglie per aggiunta di acqua: con acido solforico diluito il liquido acquoso alcoolico limpido intorbida per separazione di un olio e contiene acido nitroso. Il precipitato bianco, analogamente a quanto si osservava nello stesso trattamento sul dinitrobutano (p. f. 41°), era dunque nitrito potassico.

L'olio, che rimane dopo aver separato il composto cristallino (p. f. 109-110°), con potassa metilica dà invece un sale potassico giallo, che cristallizza in scagliette madreperlacee, non è deliquescente, esplode per riscaldamento con minor violenza ed è più stabile del sale corrispondente fornito dal nitroetano.

Sale argentario del nitrostirol. — Fu preparato dal sale potassico del nitrostirol secondo le indicazioni di Thiele ⁽¹⁾ partendo da nitrobenzaldehyde (orto) e nitrometano. Da esso per doppia mutua decomposizione si ottenne, nelle condizioni e colle cautele descritte pel nitroetano, il sale argentario, colorato appena in giallo, che imbrunì lentamente; dopo due giorni, essendo ormai completa la decomposizione, si estrasse ripetutamente con etere, ma

(¹) Berliner Berichte XXXII (1899) pag. 1293.

questo per svaporamento dette un olio rossastro, che non accenna a cristallizzare anche dopo molto tempo.

Sale argentario del diazobenzol-nitroetano. — Il sale argentario del diazobenzolnitroetano già conosciuto, fu descritto prima da V. Meyer ⁽¹⁾ e venne da noi preparato secondo le indicazioni sue, per mutua decomposizione dal sale potassico, valendoci per questo anche delle norme date da Bamberger ⁽²⁾. Appena precipitato è rosso mattone scuro, ma anche in ghiaccio annerisce assai rapidamente; si notò un forte sviluppo di gas incolore. L'estratto etereo dei composti formati è uno sciroppo colorato intensamente in arancio, che non cristallizza anche se lasciato lungamente a sè: ha odore di acido acetico. Uno sciroppo del tutto simile si ha pure dal composto libero diazobenzolnitroetano lasciato a sè per lenta ossidazione all'aria, come era già stato osservato da V. Meyer ⁽³⁾.

Sale argentario dell'ossima del piperonalio. — Il sale argentario dell'ossima del piperonal ottenuto per doppia decomposizione dal sale sodico è appena colorato ed imbrunisce lentamente.

Dall'estratto etereo cristallizzò un po' di ossima inalterata, acido piperonilico ed esso stesso odorava fortemente di piperonal. Le acque madri contenevano acido nitroso.

Continueremo lo studio di queste interessanti decomposizioni.

Chimica. — Sopra l'ossidazione degli azoderivati nei corrispondenti azossicomposti. Nota del Corrispondente A. ANGELI.

Nella maggior parte dei trattati di chimica organica viene riferito che gli azossicomposti, oltre alle reazioni generali che permettono di prepararli dai nitroderivati ovvero dai nitrosocomposti ed idrossilammine, si possono altresì ottenere per diretta ossidazione degli azoderivati. Se però si esaminano i lavori originali che si riferiscono all'argomento, si nota subito che i dati in proposito sono quanto mai scarsi ed incerti e che in ogni caso si tratta di ossidazioni energiche, compiute per mezzo di ossidanti forti ed a temperature elevate.

Così riguardo all'ossidazione dell'azobenzolo si trova questo solo accenno di H. Petriew ⁽⁴⁾ che risale all'anno 1873: « ossidando l'azobenzolo in soluzione acetica ed in tubo chiuso a 150-250°, si ottiene azossibenzolo ».

Così per i composti che Willgerodt ⁽⁵⁾ ottenne per azione dell'acido

⁽¹⁾ Ibid. VIII (1875) pag. 1073.

⁽²⁾ Ibid., XXXI (1898) pag. 2626.

⁽³⁾ Ibid., VIII (1875) pag. 1073.

⁽⁴⁾ Berliner Berichte, VI (1873), aag. 557.

⁽⁵⁾ Journal für prak. Chemie (2), 44, 77 e seg.

nitrico fumante per alcuni azoderivati e che egli riguardava come azossicomposti, venne in seguito riconosciuto che loro spetta una costituzione del tutto diversa ⁽¹⁾.

La reazione procede meglio in un caso studiato da Werner e Stiasny ⁽²⁾; questi chimici infatti, facendo reagire l'acido nitrico rosso e fumante sul paradinitroazobenzolo, hanno ottenuto il paradinitroazossibenzolo. Si vede subito però che per questo mezzo si può pervenire solamente a derivati nitrici.

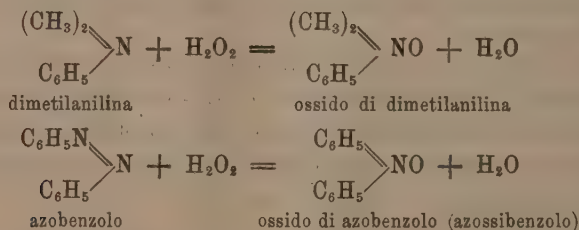
Siccome regna ancora del dubbio intorno a quale delle due forme



si debba attribuire a questa classe di sostanze, io mi sono occupato per trovare una reazione che permetta in modo netto, operando con mezzi blandi ed a bassa temperatura, di effettuare l'ossidazione in parola, ed ho potuto constatare che l'acqua ossigenata si presta assai bene per realizzare questa trasformazione.

Basta infatti sciogliere l'azobenzolo in acido acetico ed alla soluzione aggiungere circa il doppio del suo peso d'acqua ossigenata al 30 % (peridrol Merck); se anche una parte dell'azoderivato si separa non importa, perchè esso lentamente ed a temperatura ordinaria passa egualmente in soluzione. Dopo qualche giorno la reazione è compiuta. Si versa allora in acqua, si estrae con etere e l'estratto eterico viene lavato con carbonato sodico allo scopo di togliere tutto l'acido acetico. Per raffreddamento il residuo si raprende in una massa cristallina costituita da azossibenzolo puro. Non ho potuto notare la formazione dell'isomero descritto recentemente da Reissert ⁽³⁾.

Questo modo di formazione presenta in questo caso un interesse del tutto speciale e rassomiglia perfettamente all'ossidazione che subiscono le ammine terziarie per azione dello stesso reattivo da me impiegato, l'acqua ossigenata. Come è noto per tale mezzo si ottengono gli ossidi, che contengono l'azoto pentavalente. Considerando per es. il caso della dimetilaniлина e dell'azobenzolo, l'analogia viene subito posta in rilievo dalle due egualianze:



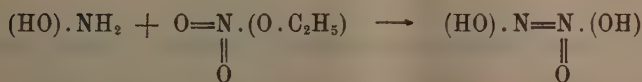
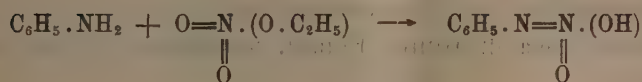
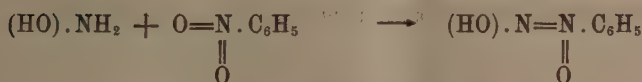
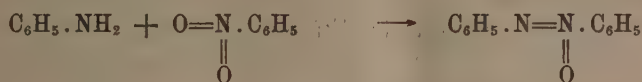
(1) Journal für prak. Chemie (2), 55, 395.

(2) Berliner Berichte 32 (1899), 3256.

(3) Berliner Berichte, 42 (1909), 1364.

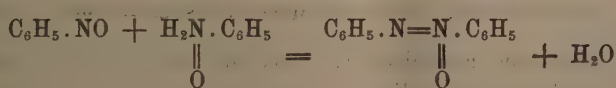
e porta una nuova conferma alle vedute di quei chimici che ammettono che anche negli azossicomposti un atomo di azoto funzioni da pentavalente.

Ciò sta d'altra parte in buona armonia anche col metodo di formazione di queste sostanze che io ho descritto alcuni anni or sono e che consiste nel far reagire il nitrobenzolo sull'anilina in presenza di sodio metallico ⁽¹⁾ e con le altre reazioni analoghe che si possono riassumere nelle eguaglianze da me stabilite in precedenti lavori ⁽²⁾:



Si capisce che la seconda e la terza conducono a prodotti isomeri e non identici.

La formola degli azossicomposti contenente un anello di due atomi di azoto ed uno di ossigeno, venne stabilita in modo arbitrario ancora quando queste sostanze si preparavano per riduzione dei nitrocomposti; questa reazione, il cui meccanismo è oscuro e complicato molto probabilmente si può far rientrare nella prima delle equazioni soprascritte ovvero in quella scoperta da Bamberger (azioni dei nitrosoderivati sulle corrispondenti idrossilammine sostituite) e che si può formulare anche nel seguente modo:



Continuerò lo studio di questi processi di ossidazione estendendoli anche agli azoderivati della serie alifatica.

⁽¹⁾ Questi Rendiconti (1906), 1° sem., 480.

⁽²⁾ A. Angeli, *Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs* (Stuttgart, 1908).

Chimica-fisica — *Sulle proprietà colloidali, e particolarmente sul trasporto elettrico dell'amido*. Nota del Corrispondente F. BOTTAZZI e di C. VICTOROW (da Kasan).

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sulla lente cristallina*. Nota del Corrispondente FILIPPO BOTTAZZI e di NOÈ SCALINCI.

Le precedenti Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Le successioni minimizzanti nel calcolo delle variazioni*. Nota di GUIDO FUBINI, presentata dal Socio ENRICO D'OVIDIO.

1. Mi riferirò dapprima al problema di Dirichlet: i risultati sono, come vedremo, senz'altro estendibili a problemi più generali. Sia D un campo del piano (x, y) , e ne sia C il contorno. Sia $\{f\}$ l'insieme delle funzioni $f(x, y)$ limite e continue insieme alle loro prime derivate in D ⁽¹⁾, che nei punti di C (escluso al più un aggregato di punti di C linearmente nullo ⁽²⁾, che potrà anche variare da funzione a funzione di $\{f\}$), assumono valori prefissati a priori. Posto

$$J(f) = \iint_D \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)^2 \right] dx dy,$$

sia d il limite inferiore dei valori $J(f)$, quando $f(x, y)$ varia in $\{f\}$.

Diremo *minimizzante* ogni successione di funzioni f_1, f_2, f_3, \dots di $\{f\}$ tale che $\lim_{n \rightarrow \infty} J(f_n) = d$. In alcune Memorie ⁽³⁾ ho studiato i rapporti tra una tale successione minimizzante, e una funzione limite F , appartenente a $\{f\}$, soddisfacente alla $J(F) = d$, e armonica quindi p. es. in ogni cerchio

⁽¹⁾ Si potrebbero imporre a queste derivate condizioni meno restrittive.

⁽²⁾ Dico che un aggregato di punti di C o di D è linearmente nullo, se i valori di un parametro α , tali che la retta $x = \alpha$ (o la retta $y = \alpha$, o il cerchio $x^2 + y^2 = \alpha$, ecc.) contenga almeno un punto dell'aggregato stesso, formano un insieme di misura nulla.

⁽³⁾ Cfr. in particolar modo: *Il principio di minimo e i teoremi di esistenza ecc.* Rend. del Circolo Matem. di Palermo, tomo 23; *Nuove applicazioni del principio di minimo*, Annali di Matem., tomo 14 della 2^a serie ecc.

formato da punti tutti appartenenti a D . Il teorema fondamentale (dal quale si può anche dedurre il teorema di esistenza per la F) è il seguente:

I) Sia f_1, f_2, f_3, \dots una successione minimizzante; sia cioè $J(f_i) = d + \varepsilon_i$, dove $\lim_{i \rightarrow \infty} \varepsilon_i = 0$. Si estragga da essa una successione subordinata $f_{i_1}, f_{i_2}, f_{i_3}, \dots$, tale che la serie $\sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon_{i_n}^{\frac{1}{2}}$ sia convergente (ciò che è possibile in infiniti modi, perchè $\lim_{n \rightarrow \infty} \varepsilon_n = 0$). In ogni punto di D (escluso al più un aggregato E di punti di D linearmente nullo) vale $\lim_{n \rightarrow \infty} f_{i_n} = F$.

II) Il limite per $n = \infty$ dell'integrale di f_{i_n} , esteso ad una qualsiasi linea o superficie \mathcal{A} , i cui punti appartengono tutti a D , è proprio uguale al corrispondente integrale di F . Se \mathcal{A} è un'area, questa proprietà vale anche per derivate prime omologhe di f_{i_n} e di F .

2. Le ricerche di questa Nota partono dalla seguente osservazione:

III) Le proprietà del teorema II del § 1 non sono vere soltanto per la successione subordinata delle f_{i_n} , ma anche per la successione delle f_n , cioè per ogni successione minimizzante.

Questo teorema si può estendere (teor. IV) dalle successioni agli insiemi minimizzanti più generali: cioè ad ogni insieme di funzioni $f(x, y)$ di $\{f\}$ tale che, se ε è un numero piccolo a piacere, esiste in esso una funzione $f(x)$ tale che $J(f) - d \leq \varepsilon$.

IV) Fissata la linea od area \mathcal{A} , allora, dato un numero σ piccolo a piacere, si può trovare un numero ε tale che, se f è una funzione di $\{f\}$ soddisfacente alla $J(f) - d \leq \varepsilon$, gli integrali di f e di F , estesi a \mathcal{A} , differiscano per meno di σ . E un teorema analogo vale, se \mathcal{A} è un'area, per gli integrali di derivate prime omologhe di f e di F .

Dimostriamo il teorema III per la parte che riguarda F e le f_i : una dimostrazione analoga vale per le loro derivate. Se il teorema III non fosse vero, nella successione delle f_n esisterebbe una successione subordinata f_{j_1}, f_{j_2}, \dots tale che il limite per $n = \infty$ dell'integrale di f_{j_n} esteso a \mathcal{A} esisterebbe, e sarebbe distinto dall'integrale di F esteso a \mathcal{A} . E questo avverrebbe per ogni successione contenuta nella successione delle f_{j_n} . La successione minimizzante delle f_{j_n} non soddisferebbe dunque al teorema II del § 1: ciò che è assurdo. Similmente, se il teorema IV non fosse vero, si potrebbero trovare infinite funzioni f_1, f_2, \dots tali che $\lim_{n \rightarrow \infty} [J(f_n) - d] = 0$, e che la differenza degli integrali di f_n e di F estesi a \mathcal{A} sarebbe per ogni valore di n maggiore di σ . La successione minimizzante delle f_n contraddirebbe ai teoremi II e III: ciò che è assurdo.

Tutti questi risultati si estendono al caso più generale, in cui si voglia rendere minimo un integrale, il cui integrando sia una forma (quadratica) positiva nelle derivate del primo ordine di f , e quindi alle

più generali equazioni lineari differenziali del 2° ordine, che provengono da un problema di calcolo delle variazioni.

E ne risulterà in particolare, che, se la successione f_1, f_2, \dots è minimizzante per il problema studiato, la media dei valori di f_n presa in un qualsiasi campo A lineare o superficiale di punti appartenenti a D , o i coefficienti dello sviluppo in serie di Fourier (o serie analoga) di f_n su una circonferenza formata da punti appartenenti a D , hanno per $n = \infty$ un limite uguale alla media corrispondente, o ai coefficienti del corrispondente sviluppo in serie per la funzione F . E il teorema IV estende questi risultati agli insiemi minimizzanti più generali.

L'integrando dell'integrale $J(f)$, che si vuol rendere minimo sia invece una forma quadratica definita delle derivate di $f(x, y)$ di ordine $k > 1$ (cfr. la Memoria citata, dove come esempio è studiato il problema delle funzioni biarmoniche). L'equazione differenziale corrispondente $G(F) = 0$ sarà di ordine $2k > 2$. Sia $\{f\}$ il campo delle funzioni $f(x, y)$, che su C assumono valori prefissati insieme alle derivate di ordine $1, 2, \dots, k-1$ (escluso al più per le derivate di ordine $k-1$ un aggregato linearmente nullo di punti di C , anche variabile da funzione a funzione di $\{f\}$), e che sono p. es. entro D finite e continue insieme alle derivate di ordine $1, 2, \dots, k$. Sia d il limite inferiore di $J(f)$, quando f varia in $\{f\}$. Esiste una funzione F di $\{f\}$ soddisfacente alle $J(F) = d$, $G(F) = 0$. Vale allora (cfr. loc. cit.) un teorema analogo al I del § 1, con questa sola variante che la $\lim_{n \rightarrow \infty} f_{in} = F$ è vera in ogni punto di D (nessun punto escluso). Anzi una proprietà simile vale per le derivate di ordine $1, 2, \dots, k-2$; le proprietà date nei teoremi I, II del § 1 per le f_{in} e loro derivate prime si dimostrano nel caso attuale rispettivamente per le derivate di ordine $k-1$ e k delle f_{in} . Coi metodi precedenti troveremo dunque:

Teoremi III e IV^{bis}. Per ogni punto A di D , dato un numero σ piccolo a piacere, si può trovare un numero ε tale che, se $J(f) - d < \varepsilon$, i valori di f ed F in A differiscono per meno di σ . E altrettanto avviene per le loro derivate omologhe di ordine $1, 2, \dots, k-2$. Se f_1, f_2, \dots è una successione minimizzante, il limite per $n = \infty$ del valore di f_n in ogni punto A di E è proprio il valore di F in A . Altrettanto avviene per i valori in A delle derivate di f_n , F di ordine $1, 2, \dots, k-2$, per gli integrali omologhi lineari o superficiali delle derivate di f_n , F di ordine $k-1$, e per gli integrali omologhi superficiali delle derivate di f_n , F di ordine k .

Da questo teorema è così esaurita nel modo più generale la teoria delle successioni e degli insiemi minimizzanti.

I risultati di una mia Nota recente ⁽¹⁾ permettono di estendere questi teoremi anche a problemi che, come il problema di Plateau, conducono ad

(1) Il teorema di Osgood ecc. Questi Rendiconti, 17 aprile 1910.

equazioni differenziali non lineari, purchè si ammetta il relativo teorema di esistenza (per la funzione F).

3. In una recente e importante Memoria: *Sur le principe de minimum* ⁽¹⁾, il sig. Zaremba osserva anzitutto (nel caso del problema di Dirichlet) che l'esistenza di punti sul contorno C di D , ove la F non assume i valori prefissati, è un fatto insito nella natura stessa del problema che esaminiamo, almeno fino a che non si fa qualche particolare ipotesi su D . Se infatti al § 1 avessimo anche supposto che ogni funzione $f(x, y)$ di $\{f\}$ avesse valori prefissati in ogni punto di C , la funzione limite F potrebbe non assumere tali valori in un aggregato di punti di C linearmente nullo. Ciò avviene p. es. nel punto $x = y = 0$, se il campo D è il luogo dei punti soddisfacenti alle $0 < x^2 + y^2 \leq 1$. E lo Zaremba si propone quindi la domanda: *Se P è il problema al contorno (Randwerthaufgabe) corrispondente a un dato problema di calcolo delle variazioni* (p. es. il problema di Dirichlet corrispondente al problema di rendere minimo l'integrale $J(f)$ del § 1) *è possibile far corrispondere ad una qualsiasi successione minimizzante f_1, f_2, \dots un'altra successione $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ convergente in tutti i punti di D , tale che la funzione $F = \lim_{n \rightarrow \infty} \varphi_n$ risolva un problema P' equivalente al problema P , quando quest'ultimo è risolubile?*

E lo Zaremba risponde affermativamente a questa domanda per il caso del problema di Dirichlet nel seguente modo. Per ogni punto A interno a D si costruisca un cerchio, formato di punti tutti appartenenti a D ; e si definiscano le φ_n , assumendo come valore di φ_n in A la media dei valori di f_n in tale cerchio. Questo risultato dello Zaremba si deduce immediatamente dai precedenti teoremi. Che esista infatti il $\lim_{n \rightarrow \infty} \varphi_n$ si deduce tosto dal teorema III e dalle ultime osservazioni del § 2. Anzi il teorema IV estende questo teorema ad ogni insieme minimizzante. Che poi sia proprio $\lim_{n \rightarrow \infty} \varphi_n = F$ dipende da ciò che la media dei valori della funzione armonica F nel solito cerchio di centro A (media che per il teorema III è uguale a $\lim_{n \rightarrow \infty} \varphi_n$) coincide per noti teoremi col valore di F nel punto A . Si può evidentemente poi dire che F soddisfa ad un problema P' equivalente al problema P di Dirichlet, se questo è risolubile; si può p. es. enunciare il problema P' dicendo che $J(F) = d$, oppure che in ogni cerchio formato di punti tutti appartenenti a D la F è armonica. Quanto poi alle condizioni, cui deve soddisfare la F sul contorno C di D , queste si possono enunciare dicendo che la F assume in C i valori prefissati eccetto che in un aggregato di punti di misura lineare nulla, oppure si possono trasformare in una uguaglianza tra integrali di F e integrali di una funzione φ che su C as-

(1) Bull. de l'Académie des Sciences de Cracovie, juillet 1909.

suma i valori assegnati, come appunto fa lo Zaremba. E la ragione intima che rende possibile tale trasformazione di condizioni sta in ciò che gli aggregati di misura nulla non influiscono sui valori di un integrale.

4. Ora noi ci chiediamo: *Si può rispondere affermativamente alla domanda posta dal prof. Zaremba anche in casi più generali?*

Riferiamoci a problemi (definiti) di calcolo delle variazioni, che corrispondono ad equazioni differenziali lineari ⁽¹⁾. Per i teoremi III e IV^{bis}) la domanda posta dallo Zaremba ha interesse soltanto per quelli di questi problemi che conducono a equazioni differenziali del secondo ordine ⁽²⁾. In tal caso si può ancora, come sopra, costruire la successione delle φ_n ; questa è ancora convergente, ma il suo limite $\Phi = \lim_{n \rightarrow \infty} \varphi_n$ non coincide più generalmente con la funzione minimizzante F cercata. E ciò, perchè per problemi distinti dal problema di Dirichlet non è più vero che la funzione cercata F abbia come valore nel punto A la media dei valori da essa assunti in un cerchio di centro A . La F si potrebbe bensì definire come il limite di Φ , quando i raggi dei cerchi costruiti col centro nei vari punti A del campo D tendono a zero, oppure in altro modo partendo dai teoremi dei §§ 1-2. Ma, se noi volessimo proprio costruire la successione delle φ_n tale che $\lim_{n \rightarrow \infty} \varphi_n = F$, potremmo usare il seguente procedimento, che noi esporremo dapprima per il caso classico del problema di Dirichlet. Per ogni punto A interno a D costruiamo una circonferenza L avente A per centro, una funzione R delle coordinate di A per raggio, tale che ogni punto interno a L , σ posto su L , appartenga a D .

Se u è una qualsiasi funzione *armonica* entro L , e se ρ, θ sono coordinate polari col centro in A , la formola di Green ce ne dà il valore $u(A)$ nel punto A sotto forma di un integrale definito $\int Q(u) \rho d\theta$ esteso ad una qualsiasi circonferenza concentrica e interna a L , dove $Q(u)$ è funzione di ρ, θ e dipende in più dalla u e dalle sue prime derivate. Quindi

$$u(A) = \frac{1}{R} \int_0^R \rho d\rho \int_0^{2\pi} Q(u) \rho d\theta = \frac{1}{R} \int_{(L)} Q(u) d\sigma,$$

dove $d\sigma = \rho d\rho d\theta$ è l'elemento d'area, e l'integrazione è estesa a tutto il cerchio (L) limitato dalla circonferenza L . La successione delle φ_n , costruita assumendo $\frac{1}{R} \int_{(L)} Q(f_n) d\sigma$ come valore di φ_n in A , gode per i teoremi del

⁽¹⁾ Quelle delle seguenti considerazioni, che non ricorrono all'uso della formola di Green, o altra formola analoga, si possono anche applicare a problemi di variazione, che conducono ad equazioni differenziali non lineari, purchè si ammetta il corrispondente teorema di esistenza.

⁽²⁾ Del resto queste considerazioni valgono anche per equazioni differenziali di ordine superiore al secondo, ma perdono in tal caso quasi ogni importanza.

§ 2 la proprietà richiesta dal prof. Zaremba ⁽¹⁾. E si ricorse per costruirla a integrali superficiali (e non curvilinei), perchè $Q(f_n)$ dipende anche dalle derivate di f_n . E il metodo qui svolto è generalizzabile, perchè ad ognuna delle equazioni differenziali citate si può estendere la formola di Green. Per estendere il metodo dello Zaremba (che in sostanza suppone di saper calcolare il valore di una funzione armonica nel centro di un cerchio, quando se ne conoscano i valori alla periferia) si richiederebbe in modo analogo di saper risolvere in qualche caso particolare il problema studiato.

Matematica. — *Sul problema di Hurwitz*. Nota del dott. LUCIANO ORLANDO, presentata dal Corrispondente A. DI LEGGE.

1. Supponiamo che l'equazione algebrica

$$(1) \quad f(x) = a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + \dots + a_{n-1} x + a_n = 0$$

abbia tutti i suoi coefficienti positivi. Essa non avrà certamente radici nulle nè positive; ma noi non possiamo senz'altro giudicare se abbia o non abbia radici complesse con parte reale nulla o positiva. Si presenta dunque il problema, che Hurwitz ha, da tempo, elegantemente risoluto ⁽²⁾ di cercare condizioni necessarie e sufficienti perchè l'equazione (1) abbia soltanto negative le sue radici reali, e le parti reali delle sue radici complesse.

L'importanza di questo problema, anche nel campo dell'immediata pratica, è molto notevole; già Hurwitz nella sua Memoria ne fa cenno, ed io posso ora aggiungere che sono stato condotto a studiarlo, lavorando, per conto della Brigata Specialisti, sulla stabilità dell'aeroplano.

Intanto, se l'equazione (1) deve avere negative le radici reali e le parti reali delle radici complesse, allora il polinomio $f(x)$ deve potersi decomporre in fattori del tipo $x + \alpha$ e del tipo $(x + \alpha)^2 + \beta^2$: dunque non potrebbe avere coefficienti non positivi (ammesso, si capisce, che a_0 sia positivo).

Consideriamo ora il determinante

$$D_n = \begin{vmatrix} a_1 & a_0 & 0 & 0 & . & . & . & . & 0 \\ a_3 & -a_2 & a_1 & a_0 & . & . & . & . & 0 \\ a_5 & a_4 & a_3 & a_2 & . & . & . & . & 0 \\ a_7 & a_6 & a_5 & a_4 & . & . & . & . & 0 \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & 0 & . & . & . & . & a_n \end{vmatrix},$$

⁽¹⁾ Dai teor. II, III si deduce infatti che il $\lim_{n \rightarrow \infty} \varphi_n$ nel punto generico A esiste, ed

è uguale a $\frac{1}{R} \int_{(L)} Q(F) d\sigma$, ossia, per la formola di Green, è uguale proprio al valore di F nel punto A.

⁽²⁾ Mathematische Annalen. 1895, pp. 273-284.

e chiamiamo genericamente D_v il minore principale formato colle prime v linee e colle prime v colonne del determinante D_n . Condizione necessaria e sufficiente perchè l'equazione (1) abbia soltanto negative le radici reali e le parti reali delle radici complesse è che siano positivi tutti gli elementi della catena

$$a_0, D_1, D_2, D_3, \dots, D_{n-1}, D_n.$$

Questa elegante soluzione di Hurwitz lascia tuttavia in una certa oscurità l'essenza del problema; e non credo inutile presentare una soluzione nuova, la quale, sebbene conduca, in pratica, a calcoli, spesso, lunghi e complicati, è teoricamente più intuitiva e più diretta.

2. Se $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ sono le n radici, non necessariamente fra di loro diverse, di $f(x) = 0$, noi diremo *equazione alle semisomme* un'equazione, $F(x) = 0$, di grado $\frac{n(n-1)}{2}$, la quale abbia per radici le $\frac{n(n-1)}{2}$ semisomme $\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}, \frac{\alpha_1 + \alpha_3}{2}, \dots, \frac{\alpha_{n-1} + \alpha_n}{2}$. Questa equazione si può formare, senza risolvere $f(x) = 0$, con un metodo perfettamente analogo a quello che serve a formare l'equazione di Lagrange, *ai quadrati delle differenze*.

Poniamo

$$(2) \quad K(x) = \left(\frac{x + \alpha_1}{2}\right)^k + \left(\frac{x + \alpha_2}{2}\right)^k + \dots + \left(\frac{x + \alpha_n}{2}\right)^k$$

$$s_v = \alpha_1^v + \alpha_2^v + \dots + \alpha_n^v$$

$$S_v = \left(\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}\right)^v + \left(\frac{\alpha_1 + \alpha_3}{2}\right)^v + \dots + \left(\frac{\alpha_{n-1} + \alpha_n}{2}\right)^v.$$

Queste s_v, S_v sono le cosiddette *somme delle potenze simili*; esse sono legate ai coefficienti dalle note e fondamentali formule di Neewton.

Sviluppando colla formula del binomio i vari termini che costituiscono $K(x)$, otteniamo

$$2^k K(x) = \sum_{\mu=1}^n \left[x^k + \binom{k}{1} x^{k-1} \alpha_{\mu} + \binom{k}{2} x^{k-2} \alpha_{\mu}^2 + \dots + \alpha_{\mu}^k \right]$$

$$= s_0 x^k + \binom{k}{1} s_1 x^{k-1} + \binom{k}{2} s_2 x^{k-2} + \dots + s_k.$$

Da ciò risulta subito

$$K(\alpha_1) + K(\alpha_2) + \dots + K(\alpha_n) = \frac{s_0 s_k + \binom{k}{1} s_1 s_{k-1} + \dots + s_k s_0}{2^k}.$$

Intanto osserviamo che $K(\alpha_1) + K(\alpha_2) + \dots + K(\alpha_n)$ vale $s_k + 2S_k$, come risulta dalla semplice ispezione della formula (2), dunque otteniamo

$$(3) \quad S_k = -\frac{1}{2} s_k + \frac{1}{2^{k+1}} \sum_{\nu=0}^k \binom{k}{\nu} s_{\nu} s_{k-\nu}.$$

Notiamo che nelle formule di Neewton il coefficiente a_r non si presenta se non quando giungiamo a considerare s_r . Tale osservazione permette di dedurre proprietà utili; ma sarebbe forse inopportuno farne qui cenno.

3. Formata che sia l'equazione alle semisomme, noi possiamo subito trovare una condizione necessaria e sufficiente perchè $f(x) = 0$ abbia soltanto negative le parti reali delle radici. Intanto bisogna che siano positivi (o almeno di ugual segno) tutti i suoi coefficienti: ciò risulta, come abbiamo osservato anche prima, dalla sua decomposizione in fattori di primo e di secondo grado. Supposti positivi tutti i coefficienti di $f(x) = 0$, resta senza altro esclusa la possibilità di radici reali nulle o positive. Potrebbero, caso mai, presentarsi radici complesse coniugate $\lambda + i\mu$, $\lambda - i\mu$, con λ nullo o positivo; vediamo in che modo ne risentirebbe l'equazione $F(x) = 0$, alle semisomme: essa dovrebbe presentare la radice *reale* λ , nulla o positiva. Se, invece, l'equazione $f(x) = 0$ non ha radici con parte reale nulla o positiva, allora la $F(x) = 0$ non potrà avere radici reali nulle o positive.

Tutto si riduce all'esame della possibilità che $F(x) = 0$ abbia radici *reali nulle o positive*. Ora basta che $F(x)$ abbia tutti i suoi coefficienti di ugual segno (positivi) perchè tale possibilità sia esclusa.

Finora dunque risulta che, se $F(x)$ ha tutti i coefficienti di ugual segno, ciò è *sufficiente* perchè le radici reali e le parti reali delle radici complesse di $f(x) = 0$ siano negative. Ma ciò è anche *necessario*, perchè, se $F(x) = 0$ avesse i coefficienti non tutti di ugual segno, allora dovrebbe avere qualche radice positiva o nulla, o almeno qualche radice complessa con parte reale positiva o nulla (per l'osservazione già due volte esposta); ma queste non potrebbero essere che semisomme di radici positive o nulle o di radici con parte reale positiva o nulla di $f(x) = 0$.

Riassumendo, noi possiamo enunciare un teorema, teoricamente molto semplice, cioè:

Condizione necessaria e sufficiente perchè l'equazione a coefficienti reali

$$f(x) = a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + \dots + a_{n-1} x + a_n = 0$$

abbia soltanto negative le radici reali e le parti reali delle radici complesse è che essa abbia tutti i coefficienti diversi da zero e di ugual segno, e che l'equazione alle semisomme abbia anch'essa tutti i coefficienti diversi da zero e di ugual segno.

4. L'equazione alle semisomme ci può dare alcuni criteri, che, pur non avendo molta eleganza teorica, servono assai efficacemente nelle questioni applicative. Il problema di Hurwitz serve essenzialmente in pratica per le considerazioni seguenti:

Se

$$(4) \quad a_0 \frac{d^n y}{dt^n} + a_1 \frac{d^{n-1} y}{dt^{n-1}} + \dots + a_{n-1} \frac{dy}{dt} + a_n y = 0$$

è un'equazione differenziale lineare a coefficienti costanti, il suo integrale generale è

$$(5) \quad y = P_1(t) e^{\beta_1 t} + P_2(t) e^{\beta_2 t} + \dots + P_v(t) e^{\beta_v t},$$

dove le β sono le radici *diverse* dell'equazione caratteristica

$$a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + \dots + a_{n-1} x + a_n = 0,$$

e $P_1(t), P_2(t), \dots, P_v(t)$ sono polinomi che hanno i gradi inferiori di 1 all'ordine di molteplicità delle rispettive radici β .

Noi diremo, per visibili riferimenti a questioni di meccanica ⁽¹⁾, che l'espressione (5) costituisce una soluzione *stabile* del problema che conduce a (4) quando le radici reali dell'equazione caratteristica sono tutte negative, e le parti reali delle radici complesse sono tutte negative. Ma la stabilità non lascia di essere piccola e praticamente spesso inutile ⁽²⁾ quando almeno una di queste grandezze negative è molto vicina a zero. Quasi altrettanto importante come la loro qualità di essere negative è la loro qualità di essere lontane dallo zero; infatti y , pur tendendo a zero per $t = \infty$, può, se le parti reali delle β sono vicine a zero, acquistare prima valori molto considerevoli.

Si presenta dunque la questione di sapere se, fra zero e un numero negativo fisso $-\lambda$, esistano radici reali o parti reali di radici di $f(x) = 0$. In caso che ciò avvenga, la trasformata $f(x - \lambda) = 0$ avrà qualche radice positiva o qualche parte reale positiva di radici complesse. Ora l'equazione alle semisomme di $f(x - \lambda) = 0$ è evidentemente la trasformata $F(x - \lambda) = 0$ dell'equazione alle semisomme di $f(x) = 0$. Calcolata $F(x) = 0$, resta poi agevole calcolare $F(x - \lambda) = 0$. Il segno dei coefficienti di $f(x - \lambda)$ e di $F(x - \lambda)$ permetterà di decidere, a norma del teorema del n. 3, se fra 0

⁽¹⁾ Cfr. la Dinamica del Routh.

⁽²⁾ Per esempio, gli aeroplani tipo Wright, che hanno il timone anteriore poco o nulla inclinato sulla direzione del movimento, sono poco stabili o poco instabili l'una e l'altra qualità sono quasi equivalenti, perchè (senza una costante attenzione da parte dell'aviatore) equivalgono ad una scarsa sicurezza. Essi guadagnano, viceversa, in agilità quello che per dono in sicurezza.

e $-\lambda$ esistano o non esistano radici reali di $f(x) = 0$ o parti reali di radici complesse coniugate.

Tutto ciò riesce tanto più praticabile quanto più basso è il grado di $f(x)$; fortunatamente sono proprio le equazioni di grado piuttosto basso quelle che più ricorrono nelle questioni applicative. In un lavoro, che forse pubblicherò prossimamente, darò una tabella di equazioni alle semisomme, corrispondenti alle equazioni dei primi dieci gradi.

Fisica. — *Sulla variazione di isteresi nei corpi magnetici in campi alternativi sotto l'azione di correnti ad alta frequenza. Nuovo rivelatore di onde hertziane*⁽¹⁾. Nota del prof. RICCARDO ARNÒ, presentata dal Socio G. COLOMBO.

Siano S_1 e S_2 (fig. 1) due spirali identiche fra di loro per dimensione e numero di spire, di cui l'una S_1 munita di un piccolo nucleo N_1 di materiale magnetico sezionato in modo che in esso non si possano produrre correnti indotte di Foucault (costituito, per esempio, da un piccolo fascio di

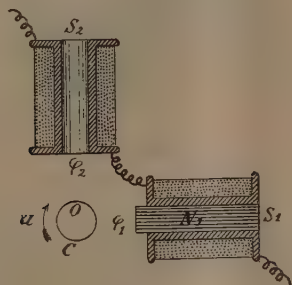


FIG. 1.

di fili sottili di ferro con vernice isolante); e l'altra spirale S_2 senza nucleo magnetico. Si dispongano le due bobine con i loro assi in direzioni normali, e — collegate fra di loro in serie — si facciano percorrere da una medesima corrente alternativa.

Per effetto dell'isteresi del materiale magnetico di cui è costituito il nucleo N_1 , il flusso φ_1 generato dalla corrente percorrente la spirale S_1 , presenta un determinato ritardo di fase rispetto al flusso φ_2 generato dalla stessa corrente percorrente la spirale S_2 : e però i due campi magnetici al-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Elettrotecnica del R. Istituto tecnico superiore di Milano.

ternativi così ottenuti si compongono nel punto O di intersezione degli assi delle due spirali, dando origine ad un campo magnetico rotante nel verso u .

Se quindi si trova sospeso in O un piccolo cilindro metallico c , leggero e bene equilibrato (nel caso dell'esperimento un cilindretto cavo di argento), l'equipaggio mobile — per effetto del campo rotante di cui si è detto — subisce una deviazione nello stesso senso u di rotazione del campo stesso.

Ed è chiaro inoltre come con la introduzione graduale di un nucleo N_2 (fig. 2) di materiale magnetico perfettamente identico al nucleo N_1 , anche nella spirale S_2 (tali nuclei vennero ricavati da una treccia analoga a quella impiegata nel *Detector* magnetico di Marconi), sia possibile non solo diminuire la deviazione dell'equipaggio mobile dell'apparecchio, ma anche annullare la deviazione stessa, ed ancora cambiarne il senso.

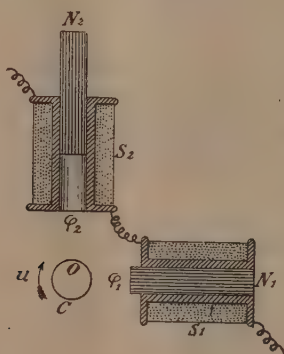


FIG. 2.

Tale disposizione, che costituisce un modo semplice di ottenere un campo magnetico rotante per mezzo di un'unica corrente alternativa, è stata indicata fin dal 1888 dall'ingegnere Borel, ed applicata per la costruzione di un contatore per correnti alternative ⁽¹⁾. E della disposizione stessa, il prof. Vanni — che da parecchi anni eseguisce l'esperienza di cui si tratta, presentandola brillantemente in lezione — ne fece un'altra interessante applicazione ad un suo nuovo galvanometro atto all'accertamento ed alla misura di correnti alternative di debole intensità ⁽²⁾.

Si prenda ora a considerare l'esperimento nel caso in cui i due nuclei magnetici N_1 e N_2 si trovino in egual modo introdotti nelle rispettive spirali S_1 e S_2 (figg. 3 e 4), così da costituire un sistema di due piccoli elettromagneti assolutamente identici fra di loro elettricamente e magneticamente.

⁽¹⁾ Brevetto inglese Borel. Panaud, n. 1383 dell'anno 1888.

⁽²⁾ Brevetto italiano dell'anno 1907.

In tali condizioni naturalmente l'equipaggio mobile dell'apparecchio rimane a riposo: infatti i due flussi φ_1 e φ_2 sono allora esattamente in fase, poichè i due nuclei magnetici N_1 e N_2 presentano il medesimo ritardo di magnetizzazione.

Ciò premesso, si osservi che la curva normale di magnetizzazione di un fascio di fili di ferro, dovuta ad un campo magnetico variabile in modo lento e ciclico fra limiti determinati, si altera fortemente, allorchè venga mandata una corrente alternata in un avvolgimento silenoidale intorno al nucleo di materiale magnetico. Gerosa, Finzi e Mai ottennero tale interessante risultato da ricerche sulla variazione della intensità di magnetizzazione del ferro ricotto nel caso che esso venga sottoposto alla induzione di correnti alternate durante un determinato ciclo magnetico.

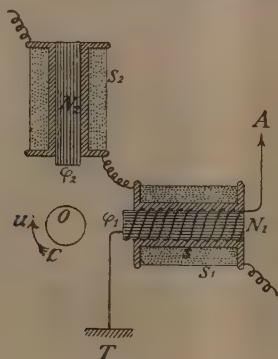


FIG. 3.

Ma l'alterazione del ciclo di isteresi si verifica anche se la corrente alternata secondaria è ad alta frequenza, nel qual caso l'intensità di tale corrente può essere straordinariamente piccola, come si verifica allorchando si tratta di un impulso elettromagnetico o sistema di onde hertziane. A tale conclusione pervennero il Rutherford, il Wilson ed il Marconi in loro importanti ricerche.

Si immagini dunque, nel caso dell'esperimento ultimo citato (figg. 3 e 4), di modificare ancora l'esperimento stesso in guisa da sottoporre il nucleo di ferro di una delle due bobine, per esempio il nucleo N_1 , oltre che all'azione della corrente alternata percorrente la spirale S_1 , anche a quella di una corrente oscillante ad alta frequenza: e ciò facendo percorrere a questa corrente un avvolgimento secondario s , aperto e di poche spire, le cui estremità siano poste rispettivamente in comunicazione con la terra e l'antenna ricevitrice delle onde hertziane, generate da un ordinario oscillatore comunicante a sua volta da una parte con la terra e dall'altra con l'antenna trasmittente.

Siccome per quanto più sopra è stato ricordato, il ciclo di isteresi del materiale magnetico, di cui è costituito il nucleo N_1 , dovuto alla corrente alternata principale, dovrà subire — per effetto della corrente secondaria ad alta frequenza — una forte alterazione: ne consegue che il flusso magnetico φ_1 generato dalla corrente percorrente la spirale S_1 , dovrà risultare spostato di fase rispetto al flusso magnetico φ_2 generato dalla corrente percorrente la

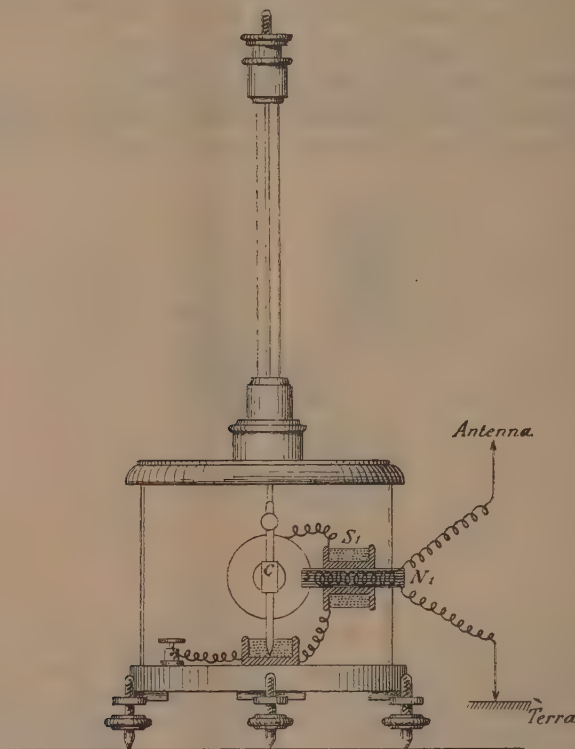


FIG. 4.

spirale S_2 . E per tale spostamento di fase fra i due flussi φ_1 e φ_2 , si dovrà quindi ancora — come nelle precedenti esperienze — ottenere in O un campo magnetico rotante, per effetto del quale l'equipaggio mobile dell'apparecchio dovrà conseguentemente subire una deviazione.

Le esperienze ⁽¹⁾ confermarono pienamente queste mie previsioni. E con tale disposizione di apparecchio, ho potuto effettivamente ottenere, sotto l'azione di un sistema di onde hertziane — ed anche ad una certa distanza fra

⁽¹⁾ Ringrazio gli egregi miei assistenti ingegneri Comboni e Giulietti per la loro gentile e valida collaborazione nella preparazione di queste esperienze.

l'antenna trasmettitrice e la ricevitrice — una sensibile deviazione dell'equipaggio mobile dell'apparecchio. La sensibilità, già attualmente buona, ritengo potrà essere in seguito notevolmente accresciuta: e però già sin da ora si può dire che l'apparecchio viene a costituire un nuovo tipo di *rivelatore di onde hertziane*, assai semplice, di facilissimo uso pratico, e perciò utilissimo per ricerche e misure in radiotelegrafia. In ogni modo mi pare di poter sin da ora prevedere, col mio nuovo dispositivo, una importante applicazione nello studio interessantissimo del comportamento dei corpi magnetici in campi alternativi, sotto l'azione di correnti interrotte, alternate, e di onde hertziane.

E questo nuovo studio verrà ad aggiungersi a quello già da me precedentemente fatto sulla variazione di isteresi nei corpi magnetici in campi Ferraris, sotto l'azione di correnti interrotte ed alternate di ordinaria e ad alta frequenza.

È intanto del massimo interesse porre mente al fatto veramente notevole che la deviazione dell'equipaggio mobile avviene sempre, nelle condizioni in cui sono state eseguite le mie esperienze, nel verso u : lo che prova che in tali condizioni, il flusso φ_1 risulta in ritardo di fase rispetto al flusso φ_2 ; e che perciò la corrente oscillante ad alta frequenza, percorrente l'avvolgimento secondario s , ha per effetto di provocare un aumento e del ritardo di magnetizzazione nel corrispondente nucleo N_1 di materiale magnetico.

Agronomia e Fisica. — *Di un nuovo coltro dinamometrico per la determinazione di alcune caratteristiche fisico-meccaniche del terreno.* Nota del prof. FEDERIGO GIORDANO, presentata dal Socio G. KÖRNER.

I.

La maggiore difficoltà che si presenta nello studio sperimentale comparativo delle macchine destinate alla lavorazione del suolo, è notoriamente quella di *definire* in modo preciso, razionale il terreno, determinandone i caratteri fisici che hanno effetto sul funzionamento dei loro organi operatori. Solo per quanto riguarda il *peso specifico* ed il *complesso scheletrico* non vi è luogo a discussione — mentre, per le caratteristiche le quali hanno più diretto rapporto con la resistenza opposta dal terreno alle azioni di penetrazione, di rivolgimento, di sminuzzamento, di urto, ecc. effettuate dagli organi di lavoro delle macchine, sono molto incerti o manchevoli i procedimenti di misura, ambigue talvolta le definizioni. Alludesi alle determinazioni della *resistenza d'attrito* nei confronti di quella *d'adesione*, e alle definizioni e

determinazioni importantissime della cosiddetta *tenacità* o *coesione* — per non dire delle ricerche sulla resistenza alla *compressione*, alla *flessione* (Rezek) ed anche alla *elasticità* del terreno che i più moderni sistemi di coltura meccanica, a velocità sino di m. 2,50 al 1", non permettono più di trascurare.

È nei riguardi della *coesione* o *tenacità* delle terre che le idee appaiono più discordi e irrazionali. Si è, per esempio, ammesso da alcuni agronomi che della tenacità delle terre possano dare almeno un concetto comparativo gli sforzi di rottura per flessione (Schübler-De Gasparin) o per schiacciamento (Haberlandt), oppure la lentezza più o meno grande di trapanazione (Passerini) — eseguendo le menzionate prove secondo convenzionali modalità e su prismi di terra compressa, essiccata, ecc., in modi del pari convenuti. Si opera così su terreno che è fuori delle condizioni naturali, pur non essendo affatto dimostrato che vi sia una dipendenza semplice e diretta fra quei modi di rottura o di disgregazione e la *tenacità* intesa nel senso, che pare concordemente ammesso dagli agronomi, di resistenza specifica al *distacco* effettuato secondo un piano per azione di un coltello cuneiforme (*resistenza di penetrazione* o *Eindringungswiderstand* dei tecnologi tedeschi, la quale infatti, *considerata a sè*, direttamente dipende dal modo di aggregazione, di varia natura, delle particelle costituenti il terreno).

Di conseguenza è ben naturale che godano ancora il maggior favore dei tecnici i procedimenti della *vanga dinamometrica* e del *coltro dinamometrico*, suggeriti da Coulomb e Poncelet e studiati ed attuati poi dal Conte De Gasparin. Non vi ha dubbio anzi che il coltro dinamometrico, opportunamente applicato ad un carrello, rappresenti quanto di meglio sin qui si è saputo fare dai pochi sperimentatori che, provando macchine agrarie, rammentarono la necessità di saggiare in qualche modo la coesione del terreno (Niccoli).

Senonchè — come anni sono, chi scrive, ebbe già a far rilevare ⁽¹⁾ — il coltro dinamometrico non ha fornito sinora dei numeri veramente o sicuramente comparabili, perchè i vari operatori nei loro scritti non ne definirono mai gli elementi dai quali dipende lo sforzo che a quel *cuneo* od a quella lama con *tagliente cuneiforme* si deve applicare per traslarla nel terreno (angolo di taglio, larghezza delle faccie, ecc.).

E se d'altra parte, allo scopo di rendere confrontabili i risultati, intervenisse un accordo sulla scelta delle dimensioni e sulle modalità di applicazione del coltro dinamometrico De Gasparin, non sarebbe ancora per nulla sicuro che codesto istrumento divenisse atto a fornire un criterio, *sia pure convenzionale* ⁽²⁾, per la stima comparativa delle terre. Invero, lo sforzo

⁽¹⁾ *Considerazioni e proposte intorno alla determinazione di alcune caratteristiche fisico-meccaniche del terreno e allo studio dell'aratro*. Milano, 1907 — pag. 6.

⁽²⁾ Il lato convenzionale è forse inevitabile in questo campo, ma evidentemente gli

applicato a traslare il coltello (e che, riferito all'unità di lunghezza del tagliante confitto nel suolo, si pretende assumere quale misura della *tenacità*) rappresenta la somma d'un complesso di resistenze varie:

1) di separazione del terreno, vincendone la coesione sulla linea di taglio col deviare, frantumare, recidere, traslare *avanti al filo* del cuneo gli elementi costitutivi, i filamenti o fibre vegetali, le radici, le pietruzze, ecc.;

2) di attrito e adesione *sulle faccie* del cuneo; di compressione, frantumazione, sviamento delle parti a lato delle faccie stesse.

Ora, se il complesso delle resistenze del primo gruppo può rappresentare la *tenacità* del terreno (nel senso agronomico ed in considerazione della particolare natura e struttura del mezzo), è pure certo che nulla hanno a che vedere con la *tenacità* del terreno le resistenze del secondo gruppo. E siccome ai due gruppi di resistenze corrispondono indubbiamente sforzi in diverso rapporto da un terreno all'altro, così il valore totale che si misura non solo mancherà del significato che solitamente gli si attribuisce, ma neppure costituirà un appropriato, sicuro termine di confronto della *tenacità* dei vari terreni, in quanto esso comprende elementi che falsano i *valori relativi* di quella caratteristica.

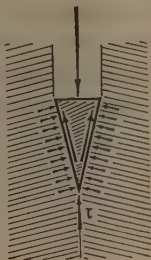


FIG. 1.

II.

Di qui è nata l'idea di costruire uno speciale cuneo o coltello dinamometrico, che consenta l'*analisi* degli sforzi — o quanto meno sia atto a fare isolatamente conoscere lo sforzo che il cuneo richiederebbe per avanzare nel terreno preventivamente tagliato secondo il percorso del suo filo (fig. 1), onde per differenza dallo sforzo totale si ricavi poi la già menzionata *resistenza di penetrazione o di taglio* τ (Codron, Demuth, ecc.), ossia il numero che in agronomia si dovrebbe considerare quale misura della *coesione* o *tenacità*.

accordi dovrebbero limitarsi a quei punti che assolutamente sfuggono ad ogni nostra analisi, ossia che non comprendono, insieme ad uno o più elementi non ancora definibili, un gruppo di elementi ben noti e misurabili a parte: tale è appunto il caso del coltro, come più avanti si discute.

E si ottiene così infatti la misura della tenacità secondo il più volte ricordato concetto teorico, a condizione che il cuneo bene affilato si avanzi in un impasto omogeneo di minutissimi elementi. Inoltre, per ogni altro impasto o terreno naturale, la tenacità misurata a quel modo corrisponde ancora al concetto che di essa ricorre nella meccanica agraria — posto che ad esempio il coltro e il vomero di un aratro, oltre la pura azione di penetramento nel terreno (*Eindringungswiderstand*, *Schnittwiderstand*), si troveranno a produrre *col loro tagliente* le medesime azioni di recisione, frantumazione, traslazione, sviamento che il coltello dinamometrico ha nello stesso terreno *col proprio tagliente* effettuato — mentre le svariate e diverse azioni che si esercitano sulle *faccie*, comunque inclinate o profilate o estese, sia dell'attrezzo che dell'istrumento di misura, saranno escluse dal conto.

Solo adunque se in tal modo ottenuto, il valore della tenacità potrà davvero considerarsi quale espressione di una caratteristica del *terreno*, indipendente dalla natura dell'*attrezzo* e dalla forma dell'istrumento adoperato (¹), almeno per quanto lo ammette la natura del mezzo che intendesi di definire. E solo allora vi può essere speranza che la cognizione della tenacità possa giovare all'*analisi* delle condizioni di funzionamento degli organi delle macchine operanti nel suolo, e di conseguenza al loro studio razionale e alla discussione comparativa dei risultati conseguiti in luoghi diversi: i numeri ottenuti mediante il coltro o la vanga dinamometrica De Gasparin parvero talvolta utilizzabili — ma fu illusione, come afferma il Ringelmann e come altri molti, prima e dopo di lui, hanno potuto constatare (²).

III.

Come il principio esposto trovi attuazione, è dimostrato dallo schema fig. 2.

Il coltello dinamometrico A è formato di due lame d'acciaio sottili ed affilate, aventi in comune lo spigolo tagliente ed applicate ad un carrel-

(¹) Cfr. il precitato studio dell'autore, pp. 5-7.

(²) A proposito dei tentativi del De Gasparin di studiare la dipendenza fra i risultati della vanga dinamometrica e quelli delle prove di trazione del coltro di un aratro, ecc., il Ringelmann nel 1902 scriveva: "... je dois avouer qu'enthousiasmé par cette méthode élégante, je repris les expériences tant à Grand-Jouan qu'à Grignon et il n'y a pas lieu de m'étendre ici sur les résultats malheureux de ces recherches: dans les conditions les plus favorables, j'obtenais avec la bêche dynamométrique des chiffres variant dans le rapport de 1 à 2 ou à 3, et il était impossible de les relier aux tractions relevées par le dynamomètre enregistreur » (*Rapport sur les essais de Plessis*, pp. 92-93). In conclusione, il prof. Ringelmann finì col limitarsi, nelle prove di aratri, al solo rilievo del peso specifico del terreno, pure riconoscendone l'insufficienza ed affermando la necessità di studiare razionali procedimenti per la determinazione delle numerose caratteristiche fisiche del terreno che interessano il lavoro delle macchine agrarie.

lino B in modo tale che siano libere di compiere un piccolo movimento angolare relativo: il movimento loro concesso è però solo quello consentito dalla insensibile deformazione della capsula dinamometrica C ⁽¹⁾ interposta a mezzo di opportune braccia fra le due lame, che in tal guisa possono disporsi a formare tra loro un angolo acuto quanto si vuole ⁽²⁾. Le azioni che si esercitano sulle faccie del cuneo, trasmesse alla capsula dinamometrica, sono indicate o registrate dal manometro D.

Si determina, con due serie di letture o due diagrammi, lo sforzo netto di trazione P del coltro operante un taglio verticale della voluta profondità h;

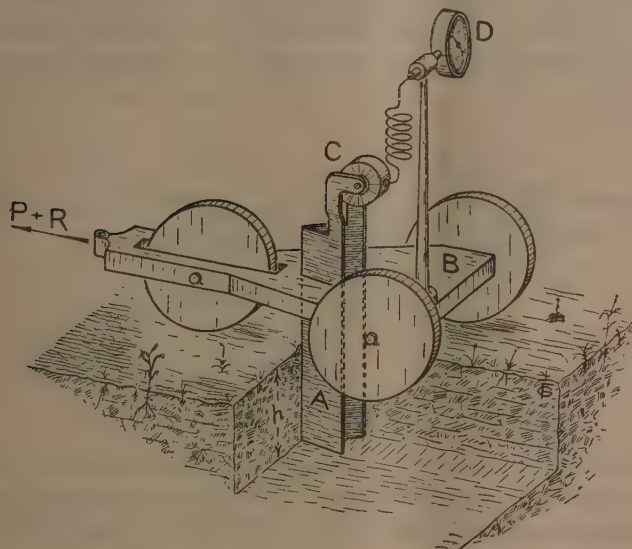


FIG. 2.

contemporaneamente si nota lo sforzo Q sulla capsula dinamometrica ⁽³⁾: i

⁽¹⁾ F. Giordano, *Le ricerche sperimentali di Meccanica agraria* (Milano, 1906), pag. 132 - e particolarmente la comunicazione fatta al II Congresso internazionale di meccanica agraria (Vienna, maggio 1907) su *Einige neue Dynamometer besonders angewandt an das Studium der landw. Maschinen*.

⁽²⁾ Anche sino ai valori che i pratici ordinariamente adottano negli aratri: $10^\circ \div 14^\circ$ per i coltri, $8^\circ \div 15^\circ$ per i vomeri (Lázár).

⁽³⁾ Il coltello dinamometrico, anzichè ad uno speciale carrellino, si applica convenientemente ad un carro dinamometrico: chi scrive ha costruito uno di codesti carri che, essendo provveduto di manometro registratore (perchè vi è applicato il dinamometro a liquido, in rapporto alle vedute esposte al II Congresso internazionale di meccanica agraria), si presta particolarmente allo speciale uso. E cioè lo stesso carro è successivamente adoperato per il saggio del terreno e per la prova dinamometrica della macchina agraria: nel primo periodo, su uno stesso diagramma si possono avere le curve dei valori P e Q in ogni istante corrispondenti, il che permette di meglio chiarirne le eventuali singolarità.

corrispondenti sforzi per unità di lunghezza del taglio $\frac{P}{h}$ e $\frac{Q}{h}$, la *tenacità* τ riferita alla stessa unità di lunghezza, il coefficiente f di attrito e adesione, la pressione p che il terreno esercita per unità di superficie sulle lame che vi si internano, l'angolo α del tagliente, la larghezza a delle lame ed il braccio c della reazione Q opposta dalla capsula — sono legate da una equazione la quale naturalmente dipende dal disegno e dal modo di attacco dello speciale coltello. Può ad esempio essere una delle lame fissata al carrello e l'altra articolata con essa a mezzo di lastra sottile, flessibile e tuttavia atta a resistere anche allo sforzo che vi inducono le azioni nel piano della lama (attrito e adesione); oppure possono le due lame $F G$ essere applicate a un dipresso come allo *schema* fig. 3: spinte cioè entrambe da una

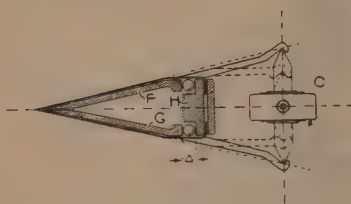


FIG. 3.

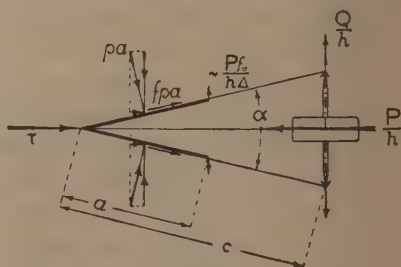


FIG. 4.

rigida traversa posteriore H che vi appoggia con l'intermediario di due serie di sferette d'acciaio; ecc. Considerando questo secondo caso per fissare le idee, e designato con Δ il diametro delle sferette, con f_v il coefficiente d'attrito volvente che loro corrisponde, si ha (v. fig. 4):

$$(1) \quad \frac{P}{h} = \frac{2}{h} \left(Q \frac{c}{a} + P \frac{f_v}{\Delta} \right) [\sin \alpha + f(1 + \cos \alpha)] + \tau,$$

d'onde, determinato f con ben noti procedimenti, si ricava il valore della *tenacità* τ .

O meglio — costruito il coltello in guisa da poter mutare α in un diverso angolo α' (come è facilissimo) ⁽¹⁾, e ripetute le osservazioni ottenendo, in luogo di P e Q , i valori P' e Q' — si stabilirà fra queste nuove grandezze, ritenute le altre costanti, nn'equazione analoga alla (1), che, con essa com-

(¹) Su gli accorgimenti costruttivi escogitati per variare l'angolo α , per irrigidire in basso le lame, per rinnovare facilmente le parti logorabili o affilare il taglio, per impedire al materiale terroso l'accesso fra le parti che devono conservare immutata la mobilità, ecc., si riferirà in altra Nota, insieme ai risultati di ordinate prove che saranno intraprese con l'ideato strumento.

binata, permetterà di calcolare

$$(2) f = \frac{P - P' - \frac{2c}{a} (Q \sin \alpha - Q' \sin \alpha') - \frac{2f_v}{A} (P \sin \alpha - P' \sin \alpha')}{\frac{2c}{a} [Q(1 + \cos \alpha) - Q'(1 + \cos \alpha')] + \frac{2f_v}{A} [P(1 + \cos \alpha) - P'(1 + \cos \alpha)]}$$

e quindi dalla (1) si ricaverà τ , ammesso che τ , almeno fra certi limiti, non dipenda da α .

Se si ha il dubbio che la pressione del terreno non si distribuisca con uniformità *sulla larghezza* delle lame, come nella (1) fu ammesso — o se si hanno altre incertezze — si potranno compiere nuove serie di letture con angoli diversi del tagliente onde stabilire altre equazioni che, in sistema con le precedenti, permettano di calcolare o di verificare le grandezze indeterminate o incerte.

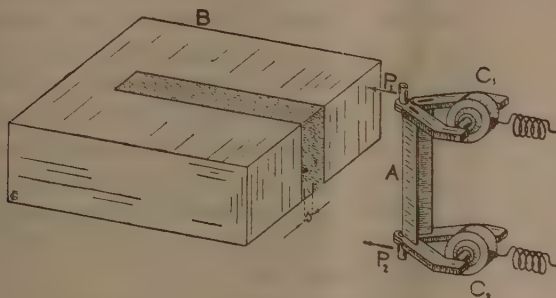


FIG. 5.

Al solito modo, con successivi e diversi approfondimenti del coltro, si potrà rilevare, se del caso, il modo di variare di f e di τ con la profondità. Ed a controllo o a migliore studio di quelle caratteristiche, si potrà anche determinare la posizione della risultante delle resistenze opposte dal terreno, con l'applicare il coltro ad un sistema oscillante trattenuto da apposito dinamometro, secondo il principio dell'ing. Paolo Ceresa-Costa, attuato anni sono dall'Ufficio tecnico della Federazione italiana dei Consorzi agrari ⁽¹⁾: per ragioni evidenti sarà tuttavia opportuna anche qui la sostituzione di una capsula dinamometrica al dinamometro a molla.

IV.

Appare di qui tutto un campo nuovo di studi, ma converrà anzitutto procedere, come si ha in animo di fare, a sistematiche indagini di laboratorio. Lo strumento adatto, poco diverso di quello proponibile per il pratico uso, risulta schematicamente dalla fig. 5: il coltro A, con due capsule dinamome-

(¹) Dott. G. C. Pampari, *Lo studio dell'aratro*, Piacenza, 1906, per cura della Federazione italiana dei Consorzi agrari.

triche C_1 , C_2 per maggior delicatezza della misura, può agire su impasti omogenei o terre compresse nella cassetta B, munita di fenditura senza o con schermi scorrevoli per trattenere il materiale finchè non vi penetra il coltro. Qui sarà facile determinare direttamente il valore dello sforzo specifico p necessario a comprimere il materiale per uno spessore s uguale a metà di quello del coltro; e sarà facile anche di constatare con esploratori di pressione ⁽¹⁾ la distanza sino alla quale per effetto del taglio il materiale si addensa, così da poter assegnare alla cassetta B una sufficiente dimensione trasversale. — Per la più completa analisi dei fenomeni, potrà risultare conveniente, in laboratorio, la non difficile costruzione di un coltello provveduto di un maggior numero di capsule, allo scopo di determinare direttamente gli sforzi di attrito e di adesione sulle lame o altri elementi. Si dovrà rilevare l'effetto di una stretta e sottilissima lama anteposta al tagliente del cuneo — nonchè l'effetto del prolungamento posteriore delle lame secondo piani paralleli, come si ha in certi coltri di aratro, nei vomeri e nelle vanghe; ecc., ecc.

Ricerche tutte che si spera possano recar qualche luce sulla natura e sulle leggi di variazione della cosiddetta *tenacità* delle terre, sui fenomeni che accompagnano la penetrazione nei diversi terreni di molti organi delle macchine agrarie — i quali a lor volta ed a scopo di studio potrebbero anche essere costruiti in modo da permettere, come pel coltro, la inserzione di capsule dinamometriche, così da arrivare al diretto studio analitico dei vomeri di aratri, delle vangheggie di estirpatori o coltivatori o scarificatori, degli assolcatori di seminatrici, ecc., ecc.

È evidente poi la possibilità di estendere il procedimento ai campi di varie tecnologie — in particolare, superando qualche maggiore difficoltà d'attuazione, a quella della lavorazione dei metalli. Ed infine non v'ha dubbio che gli analoghi accorgimenti sperimentali, aggiungendosi ai noti artifizi immaginati per constatare il modo e la misura delle deformazioni, gioveranno a confermare e completare le acute indagini dei matematici in ordine alle azioni di contatto, di penetramento, ecc., insufficientemente seguite o sussidiate fin qui dalle riprove o dalle dimostrazioni sperimentali.

⁽¹⁾ V. per es. il già citato volume su *Le ricerche sperimentali di Meccanica agraria*, pag. 134.

Fisica. — *Sulle forze quasi-elastiche dovute ai movimenti browniani*. Nota di O. M. CORBINO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

1. L'applicazione delle teorie cinetiche-statistiche alla spiegazione dei movimenti browniani e delle proprietà delle soluzioni colloidali ha raggiunto la sua completa efficacia negli sviluppi teorici di Einstein e nelle brillanti ricerche di Perrin, che tanto interesse hanno giustamente destato tra i fisici.

La teoria di Einstein, nella duplice forma in cui egli la espose sugli *Annalen der Physik* ⁽¹⁾, costituisce un vero modello di eleganza e di rigore. Ma per la trattazione di alcune questioni già da lui risolte, come pure di altre nuove e di qualche interesse, mi è sembrato utile partire da un punto di vista diverso e che ne permette uno svolgimento più semplice, e più elementare.

2. Il punto di partenza delle mie deduzioni è il seguente.

Le teorie cinetiche-statistiche impongono alle molecole d'un gas, o a quelle della sostanza disciolta, o ai granuli sospesi in una soluzione colloidale *sottratti ad ogni forza esterna*, la suprema regolarità nel supremo disordine; e così nella distribuzione delle particelle, come nella loro orientazione, nessun punto o nessuna direzione può essere privilegiata.

Sotto l'azione d'una forza esterna, agente su ciascuna particella, si produrrà invece una limitata variazione di concentrazione da punto a punto, che cesserà al cessare della forza; l'agitazione termica può perciò considerarsi come l'origine d'una forza antagonista o pseudo-elastica, che impedisce alle particelle di obbedire completamente alle forze esterne; e perciò così come in virtù delle forze elastiche si destano delle reazioni contro le deformazioni, per effetto dell'agitazione termica prendono origine delle pseudo-forze che si oppongono alle variazioni di concentrazione e che dipendono da queste.

È facile trovare l'espressione analitica di queste forze quasi-elastiche in funzione delle variazioni di concentrazione da cui prendono origine. Basta riferirsi a un caso particolare, per esempio ad una forza qualsiasi cui siano sottoposte le molecole d'un gas. Se ciascuna molecola di un elemento di volume d'un gas avente la sezione ds e lo spessore $d\alpha$ è sottoposta ad una forza Π nel senso $d\alpha$, la forza complessiva sarà

$$\Pi \cdot ds \cdot d\alpha \cdot C.$$

ove C indica la concentrazione delle molecole, cioè il numero di molecole

(¹) *Ann. d. Phys.* 17, pag. 249, 1905; 19, pag. 371, 1906.

nell'unità di volume. L'elemento di volume è in equilibrio sotto l'azione di quella forza e della differenza $dp \cdot ds$ delle pressioni totali sulle due basi; si ha perciò:

$$C \cdot \Pi \cdot ds \cdot d\alpha = dp \cdot ds.$$

Ma se l'elemento di volume ha la temperatura T e la pressione p , sarà

$$C = \frac{Np}{RT},$$

ove N è la costante di Avogadro ed R la costante dell'equazione

$$(1) \quad p\bar{v} = RT$$

referite entrambe all'unità di volume o al volume d'un grammo molecola.

E poichè

$$(2) \quad \frac{dp}{p} = \frac{dc}{c}$$

sarà

$$\Pi = \frac{RT}{N} \frac{d(\log C)}{d\alpha}.$$

Indicando con F la reazione quasi-elastica nel senso $d\alpha$ dovuta all'agitazione termica e al fatto che la concentrazione C varia con α , avremo perciò

$$(3) \quad F = -\Pi = -\frac{RT}{N} \frac{d \log C}{d\alpha}.$$

Questa formola, per il presupposto fondamentale delle teorie cinetiche e pel principio della equipartizione dell'energia, vale anche nel caso delle soluzioni ordinarie e di quelle colloidali.

Se la forza esterna Π , cui è contrapposta, per l'equilibrio, la forza quasi-elastica F , deriva da un potenziale Φ :

$$\Pi = -\frac{d\Phi}{d\alpha};$$

la formola (3) diviene

$$C = Ae^{-\frac{N}{RT}\Phi},$$

ove A è una costante; si ha così una delle formole fondamentali di Einstein. E se il potenziale Φ è quello dovuto alla gravità, si ottiene la legge di ripartizione dei granuli alle diverse altezze verificata con le esperienze di Perrin, che hanno così permesso una delle più sicure determinazioni della costante N .

3. *Coefficiente di diffusione.* — Se in una soluzione esiste, indipendentemente dalla gravità, una variazione della concentrazione C , positiva nel senso α , le particelle migreranno nel senso delle α decrescenti; e il numero di particelle che nel tempo dt traversa uno strato S normale ad α è dato da

$$-D \frac{dC}{d\alpha} dt \cdot S,$$

ove D è il coefficiente di diffusione.

Per calcolarlo si osservi che ogni particella è sottoposta alla forza F data dalla (3) e che subisce da parte del mezzo una resistenza di attrito proporzionale alla velocità v , con un coefficiente di proporzionalità r calcolabile in base alla formola di Stokes:

$$(4) \quad r = 6\pi k a,$$

nella quale k è la viscosità del liquido, e a il raggio delle particelle supposte sferiche.

Si ha perciò

$$F = rv.$$

Ma il numero di particelle che traversano con la velocità v lo strato S nel tempo dt è $CSvdt$; quindi

$$CS \frac{F}{R} dt = -D \frac{dC}{d\alpha} S dt$$

e tenendo conto delle (3) e (4),

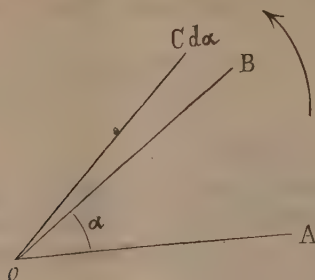
$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi k a}.$$

È questa un'altra formola importante dovuta ad Einstein.

4. *Tempo occorrente per la cessazione della birifrangenza magnetica dopo il cessare del campo.* — La grandezza α che figura nella (3) può rappresentare un parametro qualsiasi che caratterizzi un punto o una direzione intorno alla quale l'agitazione termica tenda a stabilire la uniformità.

Così se le particelle hanno un'asse che un campo magnetico esterno tenda a disporre parallelamente a se stesso, e si indica con $Cd\alpha$ il numero di particelle il cui asse è orientato in modo da formare con la direzione del campo un angolo compreso tra α e $\alpha + d\alpha$, C si potrà ancora interpretare come la concentrazione relativa al valore α del parametro, ed F , misurato dalla (3), come il momento della reazione quasi-elastica prodotta dai movimenti browniani su ciascuna particella.

Se adesso il campo cessa istantaneamente d'agire, le particelle, sotto l'azione delle forze F , tenderanno a riprendere l'uniformità della distribuzione.



L'accrescimento del numero di particelle la cui orientazione è compresa nell'angolo $d\alpha = \text{COB}$ sarà nel tempo dt

$$\frac{\partial C}{\partial t} dt d\alpha,$$

d'altra parte se F è il momento della forza motrice, e r il coefficiente di attrito contro i moti di rotazione, il numero delle particelle la cui orientazione traversa OB nel senso della freccia è

$$\frac{F_{\alpha} C_{\alpha}}{r} dt$$

mentre ne passano nello stesso senso per OC

$$\frac{F_{\alpha+d\alpha} C_{\alpha+d\alpha}}{r} dt.$$

Si ha perciò ponendo

$$h = \frac{RT}{rN},$$

la nota equazione della propagazione del calore o della diffusione

$$(6) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = h \frac{\partial^2 C}{\partial \alpha^2},$$

con la condizione che per $t=0$ la concentrazione è determinata in funzione di α dal modo di azione del campo.

La legge relativa di distribuzione

$$C_0 = C_0(\alpha)$$

si può dedurre perciò dalla (3) conoscendo la forza orientatrice del campo II. Se questa è proporzionale a $\sin \alpha$, sarà

$$\frac{\partial \log C_0}{\partial \alpha} = A \sin \alpha,$$

e

$$\log \frac{C_0}{B} = -A \cos \alpha,$$

ove B è la concentrazione relativa all'angolo $\frac{\pi}{2}$.

Ora l'orientazione è ben lungi dall'essere completa, poichè ci troviamo assai lontani dalla birifrangenza massima raggiungibile con valori illimitati del campo, e perciò $\frac{C_0}{B}$ è poco diverso da 1.

Poniamo

$$\frac{C_0}{B} = 1 + m.$$

Sarà

$$\log \frac{C_0}{B} = m = \frac{C_0}{B} - 1,$$

e quindi

$$\begin{aligned} \frac{C_0}{B} &= 1 - A \cos \alpha, \\ C_0 &= B[1 - A \cos \alpha]. \end{aligned}$$

Resta da risolvere la (6) data questa forma di C per $t = 0$. Ora poichè questa è immediatamente scomposta in serie di Fourier, la soluzione della (6) è data immediatamente (1) da

$$C = B[1 - A \cos \alpha e^{-ht}]$$

con

$$h = \frac{RT}{rN};$$

e poichè, per i moti di rotazione il coefficiente d'attrito ϱ è dato da

$$\varrho = 8\pi k a^3,$$

ove k è la viscosità del liquido e a il raggio della particella supposta sferica, sarà

$$h = \frac{RT}{N} \frac{1}{8\pi k a^3}.$$

(1) V. Poincarè, *Propagation de la Chaleur*, pag. 83.

Ma dai valori delle costanti contenute in questa formola, come anche dalle misure dirette di Perrin sui moti browniani di rotazione, risulta che qualora si esprima a in micron, si ha

$$h = \frac{1,5}{a^3}.$$

Adunque sotto l'azione dei movimenti termici le particelle tenderanno alla orientazione normale con legge esponenziale nel tempo; e la birifrangenza sarà sparita a meno, per es. di $\frac{1}{e^5} = \frac{1}{150}$, quando sia

$$ht = 5.$$

Cosicchè se le particelle avessero le dimensioni di 0,2 micron si richiederebbe un tempo

$$t = \text{circa } \frac{1}{40} \text{ di secondo.}$$

Un tempo ancora maggiore si richiederebbe se le particelle, come è ben probabile, hanno una forma non sferica. Ora, come risulta da recenti mie esperienze, la birifrangenza magnetica sparisce dopo un tempo inferiore a $\frac{1}{20.000}$ di secondo, anche con i granuli più grossi a birifrangenza positiva, presi al fondo della bottiglia contenente il ferro Bravais, che i sigg. Cotton e Mouton stimano di dimensioni microscopiche, cioè dell'ordine della lunghezza d'onda della luce visibile. Possiamo dunque concludere che: o le particelle, anche le positive, sono incomparabilmente più piccole (quasi al limite della visibilità ultramicroscopica) ovvero che oltre alla forza quasi elastica dovuta ai movimenti browniani interviene qualche altra forza disorientatrice, per esempio una forza mutua tra le particelle, considerate come magnetini permanenti.

Siamo così riusciti a precisare quantitativamente la portata dell'idea emessa da Cotton e Mouton per la quale nei movimenti browniani risiederebbe la forza antagonista contro la tendenza orientatrice del campo che è causa del fenomeno Majorana.

5. Per non incorrere in falsi apprezzamenti sugli effetti reali delle pseudoforze create dalle variazioni di concentrazione, è necessario precisare il meccanismo vero con cui si opera nel mezzo l'eguagliamento delle concentrazioni al cessare della causa che ha prodotto la perturbazione.

Supponiamo che due recipienti A e B, comunicanti attraverso un cannello sottile, contengano due soluzioni con concentrazioni diverse, maggiore per esempio in A.

Malgrado la diversa concentrazione *ciascuna* particella, tanto di A quanto di B, ha esattamente la medesima probabilità di passare nell'altro recipiente; le concentrazioni finiscono col divenire eguali, solo perchè sono in maggior numero le particelle che da A possono migrare verso B, pur avendo *ciascuna* presa in A o in B, la medesima tendenza a migrare rispettivamente verso B o verso A.

Lo stesso vale per le differenze esistenti in un medesimo recipiente. Ciascuna particella conserva, qualunque sia la concentrazione nel posto ove si trova, una assoluta indifferenza a migrare in tutti i sensi, come se le altre non esistessero; e al cessare della causa che ha prodotto le variazioni di concentrazione l'eguaglianza si ristabilisce con un meccanismo analogo a quello dianzi esaminato.

La media dei quadrati delle migrazioni d'una stessa particella in tempi eguali successivi, o di molte particelle nel medesimo tempo, non dipende perciò dalla concentrazione; ma solo dalla temperatura, e dalla viscosità del mezzo, secondo la nota formola semplicissima che l'Einstein ebbe il merito di stabilire e che Perrin potè verificare con le sue brillanti esperienze.

Ciò non toglie che la nozione fittizia delle reazioni quasi-elastiche esercitanti su ogni particella, come effetto delle variazioni di concentrazione da punto a punto, possa rendere, come abbiamo visto e come si potrebbe vedere con altri esempi, utili servigi.

Chimica. — *Eteri fosforici di alcuni alcoli polivalenti e di alcuni idrati di carbonio* ⁽¹⁾. Nota di ANGELO CONTARDI, presentata dal Socio G. KÖRNER.

In una Nota ⁽²⁾ precedente mi ero occupato della sintesi dell'acido fosfoorganico contenuto nei semi delle piante, ed in altra occasione ⁽³⁾ avevo accennato che, con ogni probabilità, la sintesi vegetale di questo acido non era dovuta ad altro che alla diretta eterificazione dell'inosite preformata coi fosfati acidi trasportati nelle foglie e nelle parti verdi delle piante dalla corrente ascensionale, eterificazione che si compiva sotto l'azione dei cloroplasti.

Ammessa tale ipotesi, ne nascerebbe allora come logica conseguenza che nelle piante, dove al posto dell'inosite ordinaria troviamo invece i suoi

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica della R. Scuola superiore di Agricoltura di Milano.

⁽²⁾ Angelo Contardi, Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, vol. XIX serie 5^a, 1^o semestre fasc. I, pag. 23.

⁽³⁾ Angelo Contardi, Rivista mensile di Sc. Nat., « Natura » vol. I, pag. 100.

isomeri, per es. la quercina o cocosite, oppure in quelle dove al posto dell'inosite si riscontrano altri alcoli a catena chiusa, come la quercite, ecc. od alcoli a catena aperta come la mannite, anche gli acidi fosfoorganici corrispondenti, se esistono, debbano contenere come nucleo organico preformato rispettivamente la cocosite, la quercite, la mannite. Mi ero ancora prefisso come fine alle mie ricerche, di chiarire un dubbio che mi era nato; che cioè le sostanze le quali hanno la stessa composizione chimica centesimale della inosite ed isomeri, ma configurazione molecolare differente, come per esempio il glucosio ed i suoi isomeri, nell'atto dell'eterificazione coll'acido fosforico dovessero mutare la loro struttura molecolare per trasformarsi in composti a catena chiusa più stabili, e dessero luogo alla formazione di derivati del tipo dell'inosite. Oppure, ammettendo che l'eterificazione non producesse alterazioni profonde nella loro struttura molecolare, come infatti dimostrano gli esperimenti che descriverò in seguito, io mi son prefisso di constatare se la saponificazione di questi derivati fosforici operate dagli enzimi non rigenerasse più gli zuccheri o gli alcoli dai quali si era partiti, ma si arrivasse invece ai composti a catena chiusa più sopra ricordati.

Mi accinsi perciò a preparare per sintesi alcuni derivati fosforici di alcoli polivalenti e di idrati di carbonio, affinché, una volta conosciuti nelle loro proprietà fisiche e chimiche, mi riuscisse più facile, in seguito, l'estrazione di detti prodotti dai vegetali che eventualmente li contenevano, ed il loro riconoscimento.

Fin dall'anno 1896 il Berthelot e l'André ⁽¹⁾ avevano sottoposto all'azione degli acidi minerali più o meno diluiti, ed in speciale riguardo a quella dell'acido fosforico, alcuni idrati di carbonio, glucosio, levulosio, galattosio, maltosio; e diressero le loro esperienze allo scopo di studiare non già i prodotti che questi acidi minerali potessero eventualmente formare cogli zuccheri stessi, ma invece rivolsero la loro attenzione ai prodotti che derivano dalla scomposizione degli zuccheri, e trovarono, accanto allo zucchero inalterato, in maggiore e minor quantità, a seconda delle condizioni fisiche in cui era condotta l'esperienza, anidride carbonica, protossido di carbonio, acido umico, acido formico, acido levulinico, furfurolo ed acqua.

Io sottoposi all'azione dell'acido fosforico concentrato successivamente la mannite, la quercite, il glucosio e l'amido, e, poco curandomi dei prodotti di decomposizione profonda della molecola organica, rivolsi piuttosto i miei sforzi a studiare i prodotti di reazione tra la molecola inalterata dalle sostanza organica e l'acido fosforico.

Mannite ed acido fosforico. — L'eterificazione della mannite venne eseguita nello stesso modo da me adottato precedentemente per la sintesi dell'acido fosfoorganico dei semi delle piante.

(¹) Comptes Rendus 1896, 123, pag. 567.

Grammi 25 di mannite, secca, venivano scaldati a bagno di olio alla temperatura di 120-130° (temperatura interna) per circa 10 ore con 120 grammi di acido fosforico della densità 1,7. Quando la temperatura sale a 120° si nota uno sviluppo piuttosto abbondante di vapor d'acqua. Raccolto il liquido distillato, si riscontra in esso la presenza del furfurolo, dalle reazioni caratteristiche. Terminato il riscaldamento, diluito il liquido bruno, sciropposo con acqua distillata, filtrato, lavate accuratamente le sostanze nere, pulverulenti rimaste sul filtro, simili nell'aspetto e nelle proprietà agli acidi umici, il liquido venne portato all'ebullizione e decolorato con nero animale. A bagno maria si aggiunge poi poco a poco carbonato di bario di recente precipitato fintanto che cessa lo svolgimento di anidride carbonica. Si raccoglie il precipitato su filtro, si lava con acqua bollente, indi si scioglie nella minor quantità possibile di acido cloridrico diluito (1:2) si filtra, se è necessario, indi alla soluzione acida si aggiunge alcool assoluto. Il precipitato, raccolto su filtro, si lava fino a che l'alcool che filtra non ha più reazione acida, indi il precipitato vien fatto bollire con acqua distillata, per eliminare il cloruro di bario; raccolto nuovamente su filtro e lavato finchè le acque filtrate non danno più la reazione dell'acido cloridrico. Si ripete una seconda volta il trattamento con acido cloridrico, la precipitazione con alcool, il lavaggio con acqua bollente ed allora il prodotto risultante può considerarsi come assolutamente puro.

La polvere bianca così ottenuta, insolubile nell'acqua, poco solubile nell'acido acetico, solubilissima nell'acido cloridrico diluito e nel nitrico, dopo essiccamento a 110° venne sottoposta all'analisi.

Gr. 2,0332 di sostanza secca a 110° diedero, calcinati a peso costante gr. 1,8672 di residuo, le ceneri cioè sono il 91,8 per cento.

Il residuo sciolto in acido cloridrico diluito e trattato con acido solforico diede gr. 1,914 di solfato di bario che corrisponde a 55,34 per cento di bario. Il calcolato teorico per il sale neutro di bario dell'etere esafosforico della mannite sarebbe 55,23 per cento.

Gr. 2,210 trattati con acido nitrico concentrato a bagno maria, ripreso con acido nitrico, diluito il residuo, eliminato il bario mediante l'acido solforico, diedero col reattivo triplo gr. 1,001 di pirofosfato di magnesio cioè 12,6 per cento di fosforo. Il calcolato teorico sarebbe 12,61.

Se si scioglie il sale di bario così ottenuto nella minor quantità possibile di acido cloridrico diluito, ed alla soluzione cloridrica si aggiunge la quantità calcolata di acido solforico mezzo normale, si filtra e si evapora nel vuoto il liquido risultante indi lo sciroppo, pure nel vuoto, si essicca di nuovo su potassa, si ottiene un liquido denso, igroscopico, quasi incolore, solubilissimo nell'acqua, nell'alcool, nell'acido acetico, è stabile a 100°, e si altera per prolungato riscaldamento a 110-120° dando piccoli fiocchi neri; arroventato bruscamente deposita carbone.

La sua soluzione acquosa non ha azione sulla luce polarizzata.

Lo sciroppo secco a costanza di peso ed analizzato diede:

Sostanza impiegata gr. 0,4002 $\text{C}_2\text{O} = \text{gr. } 0,153$ $\text{H}_2\text{O} = \text{gr. } 0,126$

Trovato	Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_{30}\text{O}_{14}\text{P}_5$
$\text{C} = 10,42 \%$	$\text{C} = 10,89$
$\text{H} = 3,49 \%$	$\text{H} = 3,00$

Quercite ed acido fosforico. — Se si trattano gr. 16 di quercite con 50 gr. di acido fosforico della densità 1,7 tenendo costanti tutte le altre condizioni più sopra descritte per l'eterificazione della mannite, ed eseguendo nell'identico modo la purificazione dell'etere fosforico risultante, si ottiene una sostanza pulverulenta, leggermente colorata in bruno che, seccata a 100° e sottoposta all'analisi, diede i seguenti risultati:

Gr. 2,009 di sostanza calcinata a costanza di peso diedero gr. 1,830 di residuo fisso: le ceneri sono dunque il $91,09 \%$. Il residuo sciolto in acido cloridrico diluito trattato quindi con un eccesso di acido solforico diluito diede gr. 1,880 di solfato di bario corrispondente a 55% di bario; il calcolato teorico per il sale neutro di bario dell'etere pentafosforico della quercite sarebbe $55,86 \%$.

Determinato l'acido fosforico nel liquido filtrato, dopo ebullizione con acido nitrico concentrato, si ebbero gr. 0,927 di pirofosfato di magnesio cioè $12,32 \%$ di fosforo mentre il calcolato teorico sarebbe $12,49 \%$.

Eliminato il bario dal sale fosfoorganico sciogliendolo in acido cloridrico diluito e trattando la soluzione che ne risulta colla quantità calcolata necessaria di acido solforico mezzo normale, ed evaporato nel vuoto il liquido, si ottiene come residuo uno sciroppo denso leggermente paglierino simile in tutto a quello descritto più sopra per la mannite. Anche questo in soluzione non agisce sul piano della luce polarizzata.

Secco a costanza di peso e sottoposto all'analisi diede:

Gr. 0,388 diedero gr. 0,1749 di CO_2 e gr. 0,1178 di H_2O cioè:

Trovato	Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_{10}\text{P}_5$
$\text{C} = 12,3 \%$	$\text{C} = 12,76 \%$
$\text{H} = 3,4 \%$	$\text{H} = 3,01 \%$

Glucosio ed acido fosforico. — Grammi 25 di glucosio vennero scaldati con 120 grammi di acido fosforico del peso specifico 1,7 a temperatura di 120° per 10 ore, indi venne ripetuto lo stesso identico trattamento seguito per la mannite e per la quercite. Si ebbe così il sale di bario di un etere fosforico del glucosio; va solo notato che la quantità di sostanze umiche è in questo caso un po' maggiore. Esso si presenta sotto forma di una polvere bianca se appena preparato, di color paglierino se viene essicata a 100° o rimane molto tempo nell'aria, è solubilissimo negli acidi, diluiti, clo-

ridrico e nitrico, pochissimo nell'acido acetico, praticamente insolubile nell'acqua.

Gr. 2,641 di sostanza, secca, arroventati a costanza di peso lasciarono gr. 2,441 di residuo fisso, cioè le ceneri sono il 92,4 %.

Il solfato di bario ottenuto da queste ceneri pesava gr. 2.288 cioè la sostanza conteneva il 56,58 % di bario. Altre determinazioni di bario eseguite su altri campioni di sostanza diedero rispettivamente 56,30; 56,50; 56,38 di bario per cento.

Dalla parte filtrata dopo la determinazione del bario, trattata dopo ebullizione con acido nitrico, col reattivo triplo si ebbero gr. 1,133 di pirofosfato di magnesio cioè essa conteneva il 12,35 % di fosforo.

Le analisi portano adunque ad ammettere che nell'eterificazione il glucosio assuma sette molecole di acido fosforico anziché cinque (come era presumibile), ed il gruppo aldeidico si comporti allora come bialcoolico. La quantità calcolata teorica di bario per il sale neutro dell'etere epatafosforico sarebbe del 56,41 % ed il fosforo sarebbe 12,72 %.

Messo in libertà nel solito modo l'acido, esso ha l'aspetto ed il comportamento dei precedenti; non ha azione, in soluzione acquosa, sulla luce polarizzata, non riduce il liquido di Fehling, non precipita colla fenilidrazina in soluzione acetica. Come tutti gli altri non dà la reazione dello Scherer. Sottoposto all'analisi si ebbe:

Sostanza gr. 0,422 diedero gr. 0,1394 di CO_2 e gr. 0,1138 di H_2O .

Trovato	Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{O}_{28}\text{P}_7$
C = 9,01 %	C = 9,51 %
H = 3,00 %	H = 2,64 %

In una prossima Nota descriverò il comportamento dell'acido fosforico coll'amido e con altri idrati di carbonio.

Chimica. — *Sulla precipitazione del fosfomolibdato ammonico in presenza di acidi organici* ⁽¹⁾. Nota di G. MADERNA, presentata dal Socio R. NASINI.

Le condizioni migliori per la precipitazione del fosfomolibdato ammonico furono studiate da diversi autori; tutti sono d'accordo nel sostenere la necessità della presenza nella soluzione di acido nitrico ed ammoniacale (sotto forma di nitrato) in ben determinate proporzioni, perchè si possa avere una precipitazione completa, ma non tutti sono d'accordo circa l'influenza delle sostanze organiche e più precisamente dei vari acidi organici sopra la pre-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica tecnologica del R. Ist. Tecnico Sup. di Milano.

precipitazione stessa. Così mentre Hundeshagen ⁽¹⁾ sostiene che gli acidi organici monobasici non impediscono la formazione del fosfomolibdato ammonico, quando vi sia la presenza di quantità sufficienti di acido nitrico, e che gli acidi polibasici invece (acido tartarico ed ossalico) nelle medesime condizioni la impediscono completamente, H. von Jüptner ⁽²⁾ oppone che la presenza dell'acido tartarico è utile quando si faccia la precipitazione dell'acido fosforico in presenza di molto ferro (determinazione del fosforo negli acciai), poichè esso impedisce che il precipitato formatosi abbia a contenere, come impurezze, piccole quantità di acido molibdico e di ossido di ferro.

Della medesima opinione dell' Hundeshagen è pure Eggertz ⁽³⁾ il quale sostiene che la presenza di certe sostanze organiche, ad es. l'acido tartarico, impedisce la precipitazione del fosfomolibdato ammonico.

Che la presenza di certe sostanze organiche per lo meno non impedisca la precipitazione del fosfomolibdato ammonico, quando si trovi in soluzione dell'acido nitrico, è dimostrato dal fatto che il giudizio sulla convenienza di una data scoria Thomas per essere impiegata in agricoltura viene, fra l'altro, dato in base ai risultati che si ottengono intaccando la scoria stessa con una soluzione di acido citrico al 2% ⁽⁴⁾ in determinate condizioni e precipitando l'acido fosforico, che per mezzo di tale reagente è passato in soluzione, colla solita miscela previo passaggio attraverso il fosfomolibdato ammonico.

Sulla costituzione del fosfato di calcio esistente nelle scorie Thomas non vi è, è vero, nulla di sicuro; tuttavia pare non vi possa essere dubbio sulla costituzione del radicale acido che si suppone sia uguale a quello di qualsiasi altro ortofosfato (PO_4).

Alcuni studi poi assai interessanti di Gernez ⁽⁵⁾ (sull'applicazione del potere rotatorio allo studio delle combinazioni che si formano per azione di alcuni acidi organici otticamente attivi sul molibdato ammonico) dimostrano chiaramente che si formano in realtà dei composti fra molibdato ammonico ed acidi organici attivi, e logicamente, di conseguenza, con tutti gli acidi organici e forse con molte sostanze organiche che non siano acide.

Ora se si suppone che la precipitazione del fosfomolibdato ammonico possa verificarsi senza la necessità della presenza di acido nitrico libero o di qualsiasi altro acido minerale, e si ammette altresì che il radicale PO_4 non entri a far parte del complesso organico, dagli studi del Gernez appare evidente che per lo meno, poichè più combinazioni si formano fra alcuni acidi organici ed il molibdato ammonico, sarà necessaria la presenza di un

⁽¹⁾ Zeitsch. für analyt. Chem., 28, 163.

⁽²⁾ Oester. Zeitsch. für Berg. und Hütteniwir, 1894, 471.

⁽³⁾ Journ. für prakt. Chem. 79, 496.

⁽⁴⁾ Ann. d'Agricoltura (metodi ufficiali), 1905.

⁽⁵⁾ C. R. 109, pag. 151.

eccesso di molibdato ammonico superiore a quello comunemente usato, perchè questo possa precipitare l'acido fosforico esistente in una soluzione contenente tali acidi organici. Questo eccesso potrebbe essere non necessario in un solo caso, quando cioè le dette combinazioni contenessero il radicale molibdico sotto forma ionogena ed il prodotto di solubilità del fosfomolibdato fosse più piccolo di quello del composto organico fra l'acido ed il molibdato ammonico. Che se poi si ammette che il radicale PO_4 entri realmente a far parte del complesso organico, se si verifica precipitazione bisogna pure ammettere che tale radicale si trovi sotto forma ionogena e come facente parte di un composto a prodotto di solubilità verosimilmente superiore a quello del fosfomolibdato ammonico.

Ora, poichè mancano dati a questo proposito nella letteratura, mi parve interessante occuparmi dell'argomento, incominciando collo studio dell'azione dei vari acidi organici sulla precipitazione del fosfomolibdato ammonico, la quale azione, ad onta delle recise e categoriche affermazioni di Hundeshagen, non appare troppo nota.

Però invece di stabilire dapprima se in presenza di acido nitrico gli acidi organici possano ritardare od impedire la formazione del fosfomolibdato ammonico, basandomi sugli studî di Gernez, nella speranza di poter trovare, fra i vari complessi organici che si formano, almeno uno a costituzione ionogena ed a prodotto di solubilità superiore a quello del fosfomolibdato di ammonio, studiai dapprima la precipitazione dell'acido fosforico in presenza di acidi organici e nitrato ammonico e poi in presenza di soli acidi organici. La presenza di un sale di ammonio che pareva *a priori* necessaria, dati gli studî dell'Hundeshagen in proposito, non si mostrò, pei casi da me studiati, essenzialmente tale; i risultati che si ottengono sono gli stessi, salvo piccole differenze, sia che si operi in presenza di un sale d'ammonio oppure no. Il sale nitrico d'ammonio venne prescelto a preferenza dei corrispondenti organici, per non impiegare quantità eccessive di molibdato d'ammonio, dato anche il fatto che la concentrazione dell'ione nitrico, nelle condizioni nelle quali furono fatte le esperienze, non poteva essere che assai piccola.

Le esperienze vennero compiute seguendo in linea generale quanto il Treadwell consiglia nel suo trattato di chimica analitica quantitativa a proposito della precipitazione dell'acido fosforico col molibdato ammonico.

Le soluzioni di acido fosforico (rispettivamente fosfati) che impiegai nelle esperienze furono due: una di fosfato bisodico (in acqua), l'altra di fosfato bicalcico solubile in citrato ammonico (in acqua coll'aggiunta della minore quantità possibile di acido nitrico perchè il sale si sciogliesse completamente).

Le quantità dei vari organici le scelsi in modo che fosse presente nella soluzione una percentuale di gruppi H acidi tale da corrispondere alla quantità di H nitrici, che in generale si consiglia siano presenti per una preci-

pitazione esatta e migliore del fosfomolibdato ammonico; e ciò per un criterio d'indole generale.

La precipitazione ed il dosamento dell'acido fosforico vennero così operati: a 10 cm³ della soluzione contenente l'acido fosforico venivano aggiunti 30 cm³ di acqua (oppure 10 cm³ di una soluzione contenente 340 grammi per litro di nitrato ammonico e 20 cm³ di acqua) in modo da avere sempre press'a poco il medesimo volume; quindi si aggiungevano i vari acidi organici nelle rispettive quantità calcolate ed in fine, ad incipiente ebollizione, quantità variabili di molibdato ammonico solido. Appena questo era sciolto ed il precipitato formato, lo si lasciava depositare a freddo, si decantava quindi completamente sopra un filtro il liquido sovrastante, e si lavava per decantazione fino a scomparsa di reazione col ferrocianuro potassico col liquido di lavaggio indicato da Treadwell⁽¹⁾ nel caso di precipitazione in presenza di nitrato ammonico, oppure con sola acqua fredda, quando questo ultimo sale non veniva aggiunto.

I risultati ottenuti sono raccolti nelle tabelle I, II, III, IV: le prime due si riferiscono alla soluzione di fosfato di sodio, in presenza di nitrato d'ammonio o meno; le altre due invece alla soluzione di fosfato di calcio, pure rispettivamente in presenza od assenza di nitrato ammonico.

La soluzione di fosfato di sodio conteneva in 10 cm³ gr. 0.086 di anidride fosforica, calcolata come pirofosfato di magnesio; la soluzione di fosfato di calcio conteneva invece nello stesso volume gr. 0.0976 di anidride fosforica pure calcolata come pirofosfato di magnesio. I risultati riportati si riferiscono al pirofosfato di magnesio pesato nelle varie determinazioni.

Le quantità impiegate dei vari acidi organici, corrispondenti a 19 cm³ di acido nitrico al 25 %, furono le seguenti: per l'acido succinico gr. 4.20; per l'acido malico gr. 5.05; per l'acido tartarico gr. 5.65; per l'acido ossalico gr. 4.7; per l'acido acetico gr. 4.28; per l'acido citrico g. 5.25; per l'acido benzoico gr. 4.2 (metà della quantità corrispondente); per l'acido salicilico gr. 4.4; per l'acido ftalico gr. 3.1 (metà della quantità corrispondente).

L'acido tartarico impiegato fu il comune acido destrogiro; per l'acido malico fu usata la modificazione levogira.

TABELLA I.

GRAMMI DI MOLIBDATO AMMONICO																	
	2	3	4	5	5.5	6	6.5	7	8	9	10	10.5	12	15	18	23	
Acido succinico . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	nessuna precipitazione
„ malico . . .	—	0.047	0.077	0.086	—	—	—	0.086	—	0.086	—	—	0.0855	—	—	—	—
„ tartarico . . .	0.0136	0.022	0.0436	0.070	—	—	—	0.086	0.0855	0.086	—	—	0.0854	—	—	—	0.086
„ ossalico . . .	n. prec.	traccie	traccie	pic. pr.	pic. pr.	—	—	0.047	0.061	0.0718	—	0.0865	—	0.070	0.067	0.021	0.019
„ citrico . . .	traccie	traccie	traccie	pic. pr.	pic. pr.	—	—	0.012	0.022	0.084	0.064	0.085	0.0155	0.0744	0.051	0.025	0.037
„ benzoico . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ salicilico . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ ftalico . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ acetico . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

(¹) 200 gr. di nitrato ammonico e 160 cm³ di acido nitrico in 4 litri di acqua.

TABELLA II.

GRAMMI DI MOLIBDATO AMMONICO					
	5	8	10	15	20
Acido succinico. . .	nessuna precipitazione . . .				
" malico . . .	0.081	0.082	—	0.0782	—
" tartarico . . .	0.070	0.0835	—	0.082	—
" ossalico . . .	—	pic. pr.	0.083	—	n. prec.
" citrico . . .	—	pic. pr.	0.060	—	"
" benzoico . . .	} . . . nessuna precipitazione . . .				
" salicilico. . .					
" ftalico . . .					
" acetico . . .					

TABELLA III.

GRAMMI DI MOLIBDATO AMMONICO																
	2	3	4	5	5.5	6	6.5	7	8	9	10	10.5	12	15	18	23
Acido succinico. . .	—	—	0.075	—	—	—	—	—	nessuna precipitazione	—	—	—	—	—	—	—
» malico . . .	—	—	0.075	—	—	—	—	0.097	—	—	—	—	—	—	0.097	—
» tartarico . . .	0.018	0.028	0.0564	0.0776	0.093	0.097	0.098	—	0.0976	—	0.0976	—	0.0976	—	0.097	—
» ossalico . . .	—	—	—	—	0.048	0.56	—	—	—	—	0.097	—	—	n. prec.	—	n. prec.
» citrico . . .	0.008	0.0062	0.0058	0.0058	0.037	0.047	—	0.0664	—	0.096	—	0.090	—	0.064	0.046	—
» benzoico . . .	} nessuna precipitazione															
» salicilico. . .																
» ftalico . . .																
» acetico . . .																

TABELLA IV.

GRAMMI DI MOLIBDATO AMMONICO					
Acido succinico. . .	nessuna precipitazione . . .				
" malico . . .	—	0.090	—	0.080	—
" tartarico . . .	precip.	precip.	—	precip.	precip.
" ossalico . . .	—	"	—	—	n. prec.
" citrico . . .	—	0.060	0.080	0.040	"
" benzoico . . .	} . . . nessuna precipitazione . . .				
" salicilico. . .					
" ftalico . . .					
" acetico . . .					

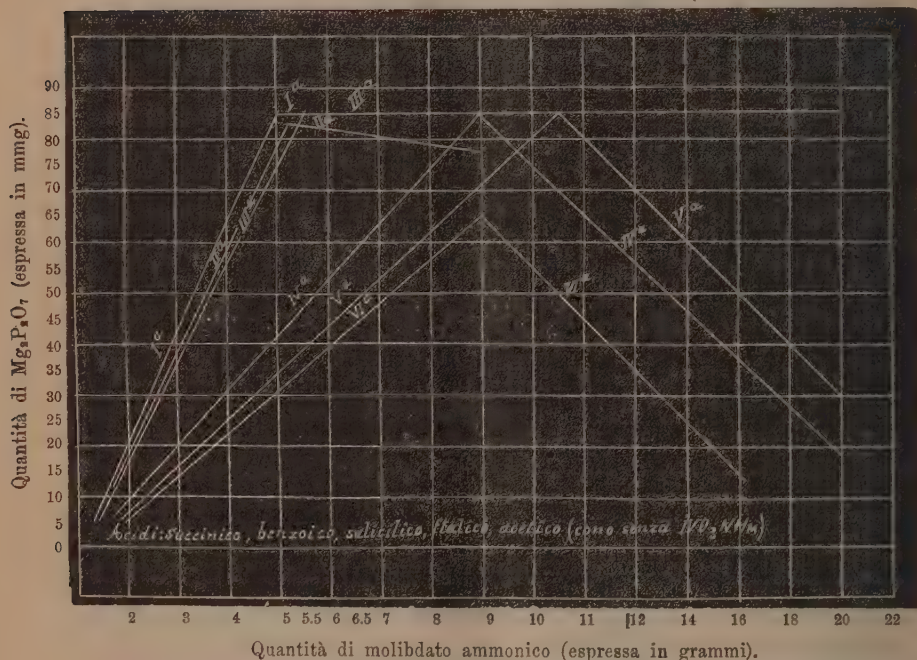
Se si raggruppano i risultati ottenuti sotto forma di diagramma (le cui ascisse rappresentino le quantità crescenti di molibdato ammonico impiegate, e le cui ordinate indichino le quantità di acido fosforico precipitato coi vari acidi organici in quantità fra di loro proporzionali) si ottengono le seguenti curve:

TABELLA V.

I risultati riportati ed espressi diagrammaticamente dimostrano in modo evidente che la precipitazione dell'acido fosforico per mezzo del molibdato ammonico non solo è possibile, in determinate condizioni, in presenza di

solì acidi organici, ma è anche quantitativa. I risultati un po' inferiori al teorico che si ottengono quando si operi in assenza di nitrato ammonico sono dovuti al fatto della solubilità del fosfomolibdato ammonico (per quanto piccola) in acqua pura; e solo l'acido citrico e più limitatamente l'acido malico mostrano una tendenza ad impedire la formazione del precipitato, anche

- | | |
|------------------|---|
| I ^a | Acido malico (con NO_3NH_4) |
| II ^a | " " (senza NO_3NH_4) |
| III ^a | " tartarico (con e senza NO_3NH_4) |
| IV ^a | " ossalico (con e senza NO_3NH_4) |
| V ^a | " citrico (con NO_3NH_4) |
| VI ^a | " citrico (senza NH_4NO_3) |



quando nelle medesime condizioni, in presenza di nitrato ammonico, si abbia una precipitazione completa. Non tutti gli acidi organici però, in qualche caso almeno, permettono la formazione del fosfomolibdato ammonico; e strano a notarsi a questo proposito è il comportamento dell'acido succinico rispetto ai suoi ossiderivati, malico e tartarico, i quali, a differenza del primo, se ritardano la precipitazione non la impediscono, anche per aggiunta di quantità notevoli di molibdato ammonico.

Quando si operi la precipitazione dell'acido fosforico in presenza di acido ossalico e citrico e si impieghi quantità di molibdato superiore ai 10 grammi ed inferiore ai 20 (per la quantità impiegata di acido fosforico) si ottengono

risultati oscillanti, quando non si operi sempre nelle condizioni migliori, vale a dire agitando sempre la soluzione. Ciò è dovuto al fatto che il precipitato una volta formato o non si scioglie affatto (acido nitrico ed anche tartarico) ⁽¹⁾ oppure si scioglie con grande difficoltà (acido ossalico) anche operando a caldo, e ciò contrariamente a quanto sostiene Hundeshagen ⁽²⁾, il quale afferma che « gli acidi organici (acido ossalico e tartarico) sciogliono con grande facilità a caldo il precipitato di fosfomolibdato ammonico ». Il fosfomolibdato, che si ottiene in presenza dei vari acidi organici, è completamente esente da sostanze organiche; i vari precipitati ottenuti, lavati semplicemente colla minor quantità possibile di acqua fredda, sottoposti alla combustione, con ossido di rame e in corrente di ossigeno, non portarono aumento alcuno ai tubi di calce sodata, coi quali il tubo a combustione era collegato.

I complessi organici che si formano fra i vari acidi organici da una parte ed il molibdato ammonico dall'altra (unitamente forse al radicale PO_4) sono abbastanza stabili: con un'ebollizione prolungata non si decompongono; si decompongono invece per aggiunta di quantità sufficiente di acido nitrico.

Circa la natura loro nulla *a priori* si può dire, quantunque qualche indizio, in linea generale, si possa avere da quanto ho esposto.

Anzitutto va notato che la base, unita all'acido fosforico, non esercita alcuna influenza sulla formazione o meno del fosfomolibdato. Le curve ed i risultati poi dimostrano chiaramente che almeno un complesso si deve formare fra molibdato ammonico (unitamente forse al radicale PO_4) e gli acidi acetico, succinico, benzoico, salicilico, ftalico. Per quanto riguarda gli acidi malico e tartarico pure almeno un complesso si deve formare a struttura non ionogena, oppure, se avente tale struttura a prodotto di solubilità abbastanza elevato; perchè anzitutto si nota che la quantità di molibdato ammonico che si deve aggiungere ad una soluzione per ottenere una precipitazione completa di una medesima quantità di acido fosforico è quasi doppia, quando si operi la precipitazione in un mezzo acido pei detti acidi, di quello che occorra quando si operi in un mezzo acido per acidi minerali ed essenzialmente per acido nitrico. Ed infatti se a 10 cm³ della soluzione dei fosfati da me impiegati si aggiungono nelle condizioni volute ed in presenza di acido nitrico gr. 3.6 di molibdato ammonico, nel filtrato si riscontra ancora una notevole quantità del mezzo precipitante non utilizzato. In secondo luogo poi si nota che il precipitato che si forma (e ci vale per tutti gli acidi) è essenzialmente costituito da fosfomolibdato d'ammonio. Infine fra molibdato d'ammonio (e forse il radicale PO_4) e gli acidi ossalico e citrico, per le stesse ragioni ora addotte almeno due complessi si devono formare.

(¹) Si osservano fenomeni di riduzione.

(²) Loc. cit., pag. 164.

I complessi che si formano sono abbastanza stabili e posseggono una spiccata reazione acida. Circa la presenza del radicale PO_4 , nei vari complessi organici, nulla *a priori* si può dire in linea generale; ma sopra questo argomento mi riservo di ritornare dopo di aver studiato il comportamento dell'acido arsenico nelle medesime condizioni adottate per l'acido fosforico.

Dati i risultati ai quali sono arrivato impiegando solo acidi organici per la precipitazione del fosfomolibdato ammonico, la risposta alla domanda se le sostanze organiche esercitino una funzione ritardatrice od impeditrice sulla precipitazione stessa, viene ad essere molto semplificata.

Già si capisce *a priori* come alcuni acidi organici non solo non impediscano, ma anzi possano, in determinate condizioni, facilitare, se si può dire, la precipitazione dell'acido fosforico; basterà infatti che l'acido nitrico venga aggiunto in quantità tali da non ridisciogliere il precipitato formatosi perchè la precipitazione stessa non possa avvenire. I risultati ottenuti coll'acido tartarico, in assenza di acido nitrico, confermano pienamente quanto sostiene Jüptner, a proposito della precipitazione dell'acido fosforico in presenza di molto ferro.

Nei casi poi, pei quali i vari acidi organici da soli non permettono la formazione del fosfomolibdato, l'acido nitrico, aggiunto in quantità sufficiente, riesce sempre a produrre la precipitazione, la quale in ogni caso è quantitativa, come dimostrano alcune esperienze fatte in proposito e raccolte nella tabella VI.

La soluzione di fosfato di sodio impiegata in 10 cm^3 conteneva gr. 0.086 di anidride fosforica, calcolata come pirofosfato di magnesio. I risultati si riferiscono tutti a 10 cm^3 di soluzione ed al pirofosfato pesato. Le determinazioni vennero eseguite nel modo seguente: in un bicchiere di piccola capacità si metteva la quantità calcolata dei vari acidi organici e la soluzione del fosfato, quindi 10 cm^3 di una soluzione di nitrato d'ammonio (340 gr. di NH_4NO_3 per litro) e si portava poi il volume a 40 cm^3 circa; ad ebollizione incipiente si aggiungeva il molibdato d'ammonio, e quindi, dopo aver constatato che la soluzione limpida o quasi per qualche tempo, acido nitrico (25 %) fino a tanto che non si aveva più precipitato.

TABELLA VI.

	6	8	10	12
Acido ossalico (gr. 4.7)	—	0.086	—	0.086
Acido citrico (gr. 5.25)	0.0855	0.0862	—	0.0855
Acido acetico (gr. 4.28)	0.085	—	—	0.0855
Glicerina (soluz. 10 %)	0.086	—	0.086	0.086
Saccarosio (soluz. 10 %)	0.086	—	0.0865	—
Acido succinico (gr.)	0.0854	0.086	0.865	—

Concludendo le esperienze riportate dimostrano:

1°) Che, contrariamente a quanto sostiene Hundeshagen e Eggertz, le sostanze organiche ed in ispecial modo gli acidi organici non impediscono

la formazione del fosfomolibdato ammonico in una soluzione, quando questa contenga quantità sufficienti di acido nitrico;

2°) Che una precipitazione quantitativa dell'acido fosforico col molibdato ammonico è possibile anche quando nella soluzione che si assaggia non vi sia dell'acido nitrico, e ciò per sola azione di alcuni acidi organici, purchè esistano determinate proporzioni fra gli acidi organici stessi ed il reattivo precipitante.

3°) Che, contrariamente a quanto sostiene Hundeshagen, l'acido ossalico non scioglie il fosfomolibdato che con grande difficoltà a caldo e quando si impieghino soluzioni molto concentrate; che l'acido tartarico in soluzione diluita non ha alcuna influenza sul precipitato ed in soluzione concentrata non ingenera essenzialmente che fenomeni di riduzione.

4°) Che i composti organici, che si formano fra acido molibdico e forse acido fosforico da una parte ed acidi organici dall'altra sono abbastanza stabili; essi devono essere a costituzione chimica non ionogena in linea generale, o, se lo sono, complessi a prodotto di solubilità superiore a quello del fosfomolibdato ammonico.

5°) Che il radicale base assai probabilmente non esercita influenza alcuna sulla natura e costituzione del complesso organico, perchè sia operando sopra soluzioni di fosfato di sodio che sopra soluzioni di fosfato di calcio si ottengono sempre i medesimi risultati.

Chimica. — *Il sistema ternario rame-antimonio-bismuto.* Nota di N. PARRAVANO e E. VIVIANI, presentata dal Socio PATERNÒ.

Le leghe ternarie di rame, antimonio e bismuto non sono state finora oggetto di ricerche; sono invece state studiate le leghe binarie di rame-antimonio, rame-bismuto, antimonio-bismuto, che costituiscono i tre sistemi binari contenuti nel ternario rame, antimonio, bismuto. I diagrammi di stato dei tre sistemi binari non sono però noti tutti e tre con la precisione che è necessaria per lo studio del sistema ternario, e noi abbiamo dovuto perciò eseguire delle esperienze per completare la conoscenza di essi prima di passare allo studio di questo.

In questa prima Nota incominceremo quindi con l'esporre le esperienze riguardanti i sistemi binari, per descrivere poi in Note successive quelle sul sistema ternario.

SISTEMI BINARI.

Del sistema rame-bismuto si sono occupati Roland-Gosselin ⁽¹⁾, Heycock e Neville ⁽²⁾, e recentemente Jeromin ⁽³⁾, il quale ha stabilito per esso il

⁽¹⁾ Bull. Soc. d'Encoura. [5] 1, 1310 (1896).

⁽²⁾ Phil. Trans., 189 A, 25 (1897).

⁽³⁾ Z. f. An. Ch. 55, 412 (1907).

diagramma riprodotto nella fig. 1. Il rame si separa primariamente da quasi tutte le leghe. Manca il ramo corrispondente alla separazione primaria del bismuto, e l'eutettico coincide quasi col bismuto puro. Questo sistema si comporta perciò in modo molto semplice e non aveva quindi bisogno di ulteriori ricerche da parte nostra.

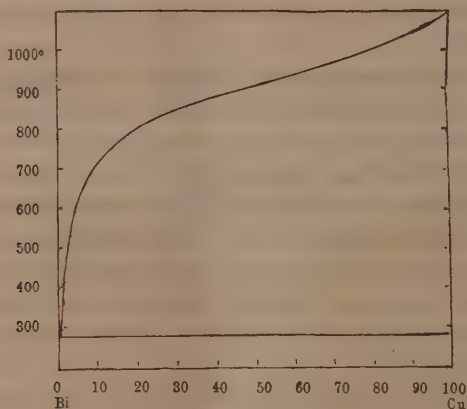


FIG. 1.

Le leghe di antimonio e bismuto sono state studiate da Gautier ⁽¹⁾, da Charpy ⁽²⁾, e recentemente da Hüttner e Tammann ⁽³⁾. Questi ultimi autori hanno stabilito il diagramma che è riprodotto nella fig. 2.

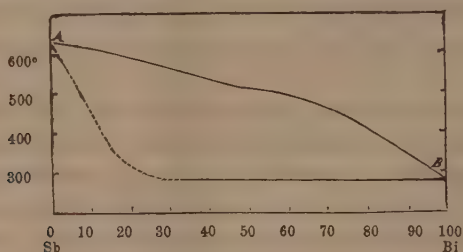


FIG. 2

L'antimonio scioglie il bismuto allo stato solido fino alla proporzione di circa il 30 %, e le leghe contenute in questo campo di concentrazioni solidificano completamente in un intervallo di temperatura. Invece le leghe che contengono più del 30 % di Bi, dopo un intervallo di cristallizzazione, presentano tutte in corrispondenza del punto di fusione del bismuto un arresto, la durata del quale cresce col crescere del contenuto in Bi.

⁽¹⁾ Contrib. à l'étude des alliages. Paris, 1901, pag. 114.

⁽²⁾ " " " " " " " 138.

⁽³⁾ Z. f. An. Ch., 44, 131 (1905).

Il diagramma di H. e T. rappresenta però l'andamento della cristallizzazione nelle condizioni ordinarie di raffreddamento, e quindi non si può dire fino a che punto esso corrisponda a stati veri di equilibrio. Resta ancora a stabilirsi se, in condizioni diverse di raffreddamento, antimonio e bismuto sian capaci di dare una serie continua di cristalli misti. Per decidere questo abbiamo preparate delle leghe con un contenuto di Bi variabile dal 50 all' 80 % e le abbiamo mantenute in un forno elettrico a resistenza di nichel ad una temperatura di circa 330° per un tempo variabile dai cinque ai dieci giorni. Si cercava a questo modo di far compiere la diffu-



FIG. 3.

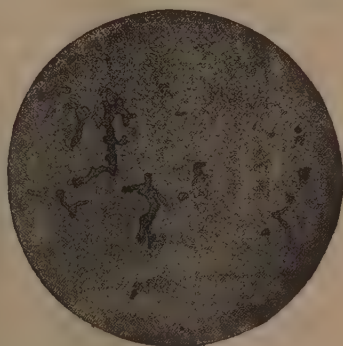


FIG. 4.

sione del bismuto nei cristalli misti ricchi di antimonio. Le leghe così preparate sono state esaminate al microscopio dopo averle attaccate con una soluzione di cloruro di rame ammoniacale. Esse presentano un aspetto quasi del tutto omogeneo; la diffusione cioè ha avuto modo di compiersi, ed esse son costituite nella quasi totalità della loro massa da una unica soluzione solida.

La fig. 3 rappresenta una lega all' 80 % di bismuto lasciata solidificare nelle condizioni ordinarie di raffreddamento; la fig. 4 rappresenta invece la struttura della stessa lega esposta dieci giorni a una temperatura di 320-330°. Nel primo caso si vedono nella lega due costituenti, i cristalli misti chiari ricchi di antimonio, e i cristalli misti oscuri ricchi di bismuto; nel secondo caso invece uno dei componenti è quasi completamente scomparso, e la lega risulta quasi tutta costituita da una sola soluzione solida.

Queste esperienze perciò portano a concludere che antimonio e bismuto formano una serie continua di cristalli misti, e che quindi con una sufficiente lentezza di raffreddamento sparirebbero nel diagramma di H. e T. gli arresti alla temperatura di fusione del bismuto.

Più complicato dei due diagrammi sopra ricordati è quello delle leghe di rame e antimonio. Queste sono state studiate da Le Chatelier ⁽¹⁾, Charpy ⁽²⁾, Stead ⁽³⁾, e Baikow ⁽⁴⁾, il quale ultimo ne ha descritto il diagramma di stato. Però il diagramma del Baikow non è completo; mancano in esso alcune indicazioni che sono fra quelle che maggiormente interessano nel caso nostro. Le esperienze di detto autore si estendono da leghe al 90 % fino a leghe al 30 % di antimonio: egli ha lasciato indeciso se Sb si separa puro lungo AB (fig. 5) e quindi l'orizzontale eutettica si prolunga fino ad

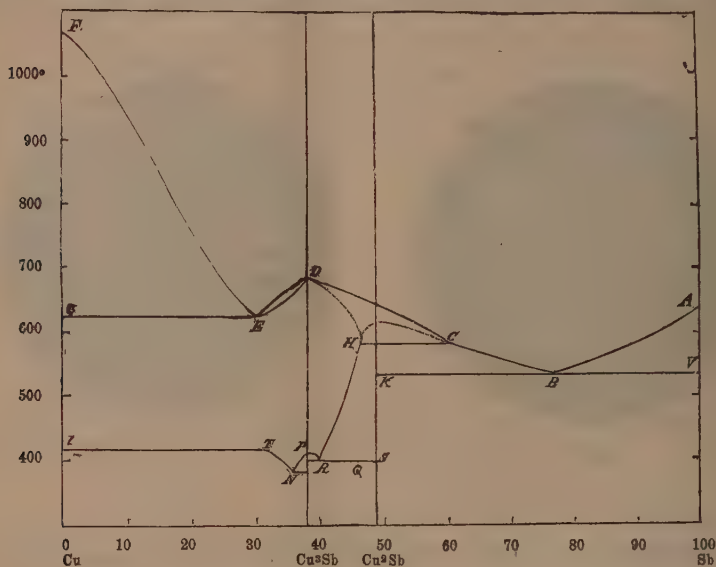


Fig. 5.

incontrare la composizione dell'Sb puro, come anche se Cu si separa puro lungo FE e quindi anche l'altro eutettico si annulla al Cu puro. Egli perciò ha soltanto tratteggiato nel suo diagramma queste due orizzontali eutettiche.

Era quindi interessante per noi il decidere se l'antimonio e il rame cristallizzano puri o sotto forma di cristalli misti, perchè in quest'ultima eventualità avremmo dovuto prendere in considerazione anche la possibilità di formazione di cristalli misti ternari di rame, antimonio e bismuto.

Nel diagramma del Baikow manca pure la curva che dà la composizione delle soluzioni solide in equilibrio con le leghe fuse lungo la DE.

⁽¹⁾ C. R., 120, 835.

⁽²⁾ C. R., 124, 957.

⁽³⁾ J. Soc. Chem. Ind., 17, 1111.

⁽⁴⁾ Giornale della Soc. russa di chim.-fisica, 36, 111.

Bornemann ⁽¹⁾ ha cercato di completare il diagramma di Baikow utilizzando alcune esperienze di Hiorns ⁽²⁾; ma questi ha determinato solo i punti iniziali di solidificazione delle leghe, in maniera che anche il diagramma che dà il Bornemann presenta le stesse incertezze di quello del Baikow.

Abbiamo perciò determinate le curve di raffreddamento di alcune leghe per colmare queste lacune.

Le esperienze in queste leghe binarie, come pure in tutte le ternarie di cui parleremo in seguito, sono state sempre fatte allo stesso modo. Si pesava sempre uno stesso peso, 50 grammi, di miscuglio dei metalli, e questo veniva fuso in crogiuolo di porcellana sotto un abbondante strato di carbone per evitare ogni ossidazione. L'operazione si faceva in un forno elettrico a resistenza di nichel. Per la lettura delle temperature sul galvanometro Siemens, si adoperò una pinza termoelettrica Pt, Pt Rh di 0.2 mm. di diametro, i capi liberi della quale erano tenuti nel ghiaccio. Le letture si facevano di 15 in 15 secondi.

Le indicazioni del galvanometro sono state corrette determinando i punti di fusione di Cu (1084°), Ag (961°), Sb (630°), Bi (269°).

I metalli adoperati erano della casa Kahlbaum.

Riportiamo qui i risultati delle nostre esperienze:

N. d'ordine delle leghe	Composizione in per cento in peso		Temp. di inizio di solidifica- zione	Temp. di arresto eutettico	Tempi di formata eutettica
	Cu	Sb			
12	6,14	93,86	577°	528°	150"
13	3,07	96,93	596	528	100
14	1,54	98,46	604	526	60

N. d'ordine delle leghe	Composizione in per cento in peso		Temp. di inizio di solidifica- zione	Temper. della fine della solidifi- cazione	Temp. di arresto eutettico	Tempi di formata eutettica	Temp. di trasfor- mazione
	Cu	Sb					
14a	62	38	670°	664°	—	—	405°
15	66	34	640	630°	—	—	400
16	68	32	630	—	—	—	420
17	80	20	830	—	620°	140"	420
18	90	10	993	—	622	80	420
19	94	6	1010	—	622	40	—

(¹) Metall. 6 327 (1909).

(²) J. Soc. Chem. Ind. 25 616 (1906).

Questi dati ci permettono di completare il diagramma del Baikow, il quale viene così ad assumere l'aspetto della fig. 5.

L'orizzontale eutettica KB si prolunga sino a V all'antimonio, e l'orizzontale EG sino al rame, almeno praticamente per quel che può a noi interessare nel caso presente.

La fig. 6 riproduce la fotografia di una lega al 98,46 % di antimonio attaccata con acqua regia diluita. Si vedono nettamente i cristalli primari di antimonio accanto all'eutettico $Sb + Cu_2Sb$. Anche i due componenti dell'eutettico sono messi bene in evidenza: i cristalli oscuri di Cu_2Sb e quelli chiari di Sb. Dai tempi di fermata eutettica delle leghe al 94, 97 e 98,46 % di antimonio si ricava per interpolazione che l'orizzontale eutettica va a finire all'antimonio.

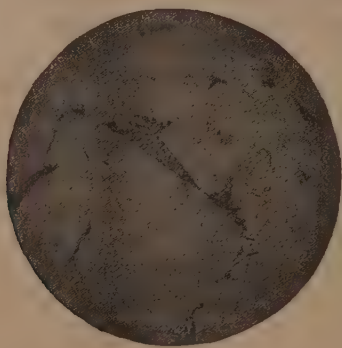


FIG. 6.

Anche dalla parte del rame dai tempi di arresto eutettico si ricava per interpolazione che la fermata si annulla all'incirca in corrispondenza del rame⁽¹⁾.

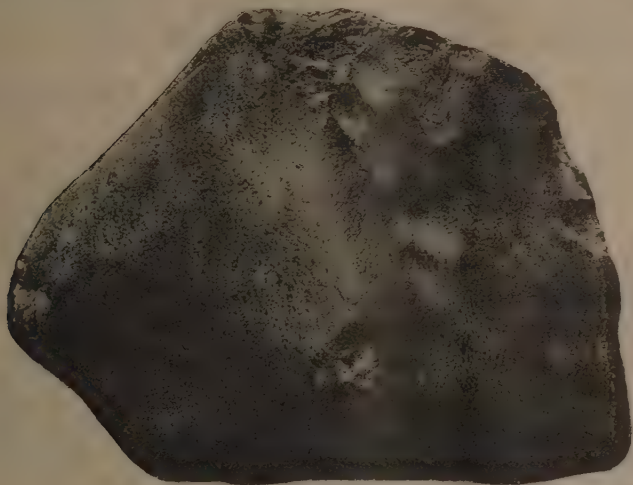
Ora, sebbene da misure di conducibilità sia stato dedotto⁽²⁾ che Cu scioglie Sb allo stato solido, lo Stead (loc. cit.), che ha cercato di stabilire fino a che concentrazione è possibile la formazione di soluzione solida, ha trovato che solo ad una concentrazione del 0,2 % di antimonio la massima parte di questo si separa sotto forma di soluzione solida. Nel caso nostro perciò noi possiamo assumere senz'altro come fasi solide separantisi lungo AB e lungo EF rispettivamente antimonio puro e rame puro, perchè la capacità dell'antimonio ad assumere rame in soluzione solida nell'un caso, e quella del rame ad assumere antimonio nell'altro, pur esistendo, sono certo molto limitate, ed esse non influiscono essenzialmente sulle discussioni che passeremo a fare nelle note successive.

⁽¹⁾ Microfotografie di questo campo sono state pubblicate da Stead (loc. cit.), e da Hiorns (loc. cit.).

⁽²⁾ Gärtler, Z. f. An. Ch. 51 396 (1906).

Mineralogia. — *Studio microscopico della meteorite caduta a Vigarano Pieve, presso Ferrara, nel gennaio 1910* ⁽¹⁾. Nota di ARISTIDE ROSATI, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Come annunciarono i giornali politici, il 22 gennaio 1910 cadde a Vigarano Pieve, presso Ferrara, una grande meteorite del peso di circa kg. 11 $\frac{1}{4}$. Nel marzo dello stesso anno, essendo a Ferrara, ebbi curiosità di vedere la pietra meteorica, che era depositata nell'ufficio municipale di Vigarano Mainarda, e per la cortesia del segretario comunale sig. Ugo Martini potei



Fotografia della meteorite
eseguita per cura del sig. Martini — $\frac{1}{3}$ della grandezza naturale.

fare su di essa le prime osservazioni riguardanti i caratteri esterni, che qui brevemente riassumo.

La sua forma irregolare, piena d'incavi, limitata da sei facce, tre alquanto estese in forma di quadrilatero, tre più piccole all'incirca triangolari, è approssimativamente simile ad un cuneo alto cm. 17 $\frac{1}{2}$, largo cm. 18 $\frac{1}{2}$ e lungo cm. 20, se si assume per base la faccia di maggiore sviluppo, che è quasi quadrata. Alla superficie presenta una crosta di fusione nera con molti punti ovoidali di 2 mm. di diametro in media e di colore nero lucido, nell'interno una materia litoidea di aspetto porfirico, in cui la massa fondamentale di

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Roma.

color grigio cenere scuro è gremita di elementi biancastri sferoidali del diametro medio di 2-3 mm. Si hanno quindi tutti i caratteri propri delle pietre meteoriche, che è sempre possibile distinguere con sicurezza dalle rocce telluriche, e risulta inoltre che la meteorite di Vigarano Pieve appartiene alla specie più comune, detta *condrite* per le numerose sferette o *condri*, da cui è costituita.

Il sig. Martini, che qui pubblicamente ringrazio, volle donarmi alcuni piccoli frammenti della meteorite, sui quali ho in gran parte eseguito lo studio microscopico, che forma oggetto della presente Nota. Altri frammenti della stessa pietra ebbe il prof. Strüver, e sono conservati nella ricca collezione delle meteoriti, che fa parte del Museo di Mineralogia dell'Università di Roma, salvo uno che la cortesia del prof. Strüver mi permise di utilizzare per i miei studî. Infine sono grato al prof. Roccella dell'Università di Ferrara, che mi diede nuovo materiale, tra cui un condro isolato di speciale interesse.

Per quanto riguarda la caduta della meteorite, il sig. Martini mi comunicò le notizie che qui testualmente riproduco.

« La notte del 22 gennaio 1910 alle ore 21 $\frac{1}{2}$ la famiglia Bovini, che
« abita nella casa del fondo Saracca, di proprietà del sig. Michele Cariani in
« Vigarano Pieve, frazione del comune di Vigarano Mainarda (Ferrara), fu
« svegliata da una forte detonazione somigliante allo scoppio di un mortaio.
« La notte era burrascosa, nevicava e poche donne stavano in cucina, filando;
« queste asserirono che contemporaneamente allo scoppio udito si vide un
« lampo. Impaurite chiamarono gli uomini che dormivano, i quali si diedero
« tosto a fare ricerche nei pressi della casa con lanterne. A tre metri di
« distanza a sud-est della casa stessa, sul terreno leggermente coperto di
« neve scorsero una macchia e verificarono subito che si trattava di un'aper-
« tura recente. Naturalmente affondarono in essa un badile, ed incontrato
« un masso solido e freddo lo estrassero ».

I frammenti della meteorite, osservati con una lente d'ingrandimento, fanno riconoscere alcune granulazioni a splendore metallico e colore tra il giallo pirite e il rosso rame di *pirrotite* (*troilite*?), e due minerali di splendore vitreo, l'uno biancastro o grigio cenere sfaldabile, l'altro giallo-verdastro a frattura concoide con aspetto di *olivina*. Essi sono facilmente disgregabili, e con ciò dimostrano di avere la struttura di una comune roccia tufacea, da cui però si distinguono per la loro maggiore durezza.

Comparando la condrite di Vigarano Pieve con quelle della collezione di Roma, si nota una spiccata rassomiglianza nei caratteri esterni con la pietra meteorica caduta a Renazzo presso Cento (Ferrara) nel 1824. Infatti, anche la condrite di Renazzo ha una massa fondamentale nera, che racchiude con evidente disposizione porfirica molte sferette di minerali a colore biancastro.

Al microscopio si vede anzitutto che la meteorite è composta di una sostanza fondamentale prevalentemente opaca e di color nero, in cui sono confusamente disseminati elementi condritici, per lo più trasparenti e incolori, di forme variabili e spesso non bene determinate, ma sempre tendenti ad assumere un aspetto più o meno globulare.

Osservando a luce riflessa i minerali opachi della sostanza fondamentale, si distinguono molte granulazioni metalliche, alcune di colore grigio acciaio, raccolte in piccoli globuli o distese in lamine dai contorni più o meno sinuosi, e dovute al *ferro* abbondantemente diffuso in quasi tutte le meteoriti, altre dai riflessi giallo-bruni, spesso commiste alle prime e anch'esse molto frequenti, riferibili alla *pirrotite* già riconosciuta macroscopicamente. Ad esse si aggiunge un terzo elemento opaco, a struttura finamente granulare, che spesso avvolge e compenetra gli altri minerali, e guardato per riflessione non presenta alcun carattere di sostanza metallica, ma ha tutto l'aspetto di un *materiale carbonioso*. La combustione di un frammento della meteorite con cromato di piombo, che trattiene lo zolfo della *pirrotite*, produce sviluppo di anidride carbonica, e quindi conferma la mia ipotesi. Fra i minerali trasparenti racchiusi nel materiale nero predominante, e che hanno sempre forme granulari o frammentarie, ho notato: *pirosseno trimetrico della serie enstatite-bronzite*, *olivina*, *augite*, *vetro di colore violaceo pallidissimo o quasi incolore* (molto raro), e più frequentemente *vetro bruno*, *plagioclasio* in sferette o in aggregati granulari, ad estinzione ondulosa e talora geminato secondo la legge dell'albite, ed infine elementi incolori, limpidi, a contorni angolosi e debolissima birifrazione, che a luce ordinaria hanno aspetto di plagioclasio e non sono bene determinabili, ma forse rappresentano forme di transizione dal plagioclasio alla maskelinite.

Nelle formazioni condritiche sono soprattutto diffusi *olivina* e *pirosseno trimetrico della serie enstatite-bronzite*; in minor quantità compaiono *ferro*, *pirrotite*, *cromite*, *materiale carbonioso*, *augite*, *plagioclasio*, *vetro*.

L'*olivina* si distingue per il notevole rilievo, la rugosità della superficie, la mancanza di sfaldatura distinta ed i vivaci colori d'interferenza. È sempre trasparentissima e incolore, e comunemente ha forme rotondate o poligonali, percorse da numerose fratture, sulle quali, come al contorno, è in alcuni casi presente una colorazione giallognola per deposito di ossidi di ferro. In essa sono molto frequenti minutissime inclusioni ovoidali di vetro bruno talora provviste di libella.

Anche il *pirosseno trimetrico* è incolore, quantunque tenda ad assumere una tinta grigia, ma si distingue dall'*olivina* per una minore rifrazione, per essere spesso fibroso e provvisto di sottili linee di sfaldatura parallele a *c*, che in generale è la direzione d'allungamento dei cristalli, per il colore di interferenza grigio acciaio. Tuttavia in alcuni casi, ad esempio nelle forme granulari, dove tali caratteri non sono evidenti, la distinzione è difficile.

Esso d'ordinario assume forme irregolari, frammentarie, più raramente quelle di lunghi prismi, presenta spesso numerose fratture, e talora inclusioni vetrose brune ed estinzione ondulosa. I suoi caratteri sono quelli di un pirosseno della serie *enstatite-bronzite*; ma la distinzione tra enstatite e bronzite, che al microscopio hanno proprietà ottiche uguali, non è possibile, e si fonda unicamente sulla quantità di ferro contenuta nel minerale. Tuttavia, secondo Tschermak ⁽¹⁾, sono minerali caratteristici delle condriti ferro, olivina e bronzite.

L'*augite* in sezioni alquanto spesse ha un colore giallo-bruno pallido, in sezioni molto sottili è quasi del tutto incolore e simile al pirosseno trimetrico. Generalmente presenta una geminazione polisintetica, che a nicol incrociati le dà aspetto di plagioclasio, si sviluppa in cristalli allungati, secondo *c*, talora quasi idiomorfi, ed è provvista di sottili e regolarissime linee di sfaldatura, che seguono la direzione di allungamento e quella dei piani di geminazione. È invece molto rara in cristalli prismatici non geminati e che in sezione hanno forma rettangolare. Nelle sue fratture talvolta si osserva una colorazione giallognola dovuta ad ossidi di ferro.

Alcune granulazioni trasparenti, a forte rilievo, di color rosso-bruno cupo, e forse anche altre nere opache, debbono riferirsi a *cromite*, che è un minerale accessorio quasi costante nelle condriti. È poi probabile che la cromite si trovi anche nella massa fondamentale, dove essendo frammista ai minerali opachi predominanti non è facile distinguerla.

La forma e le dimensioni dei condri sono molto variabili. Oltre i condri globulari tipici si hanno condri deformati, ovoidali, lobati o del tutto irregolari, e circa le dimensioni dai condri visibili solo al microscopio si passa per varie gradazioni a quelli macroscopici, che, come ho notato, in media raggiungono 2-3 mm. di diametro. La linea di separazione tra i condri e la massa fondamentale, che spesso penetra nei primi, è ordinariamente confusa. In casi alquanto rari nel condro si distingue un nucleo ed una zona esterna, che sono tra loro diversi per i minerali contenuti e per la struttura. Oltre i condri interi si osservano anche frammenti di condri (*Chondrensplintern* di Tschermak).

Riguardo alla natura mineralogica dei condri, si distinguono diverse formazioni. In alcune si ha un'intima miscela di olivina e pirosseno trimetrico di forme granulari, a verghetta, o poligonali, disposte in guisa da determinare una specie di caratteristico mosaico, con sviluppo quasi uguale dei due minerali, e talora con struttura porfirica per le maggiori dimensioni di alcuni cristalli di olivina. In altre il condro è essenzialmente costituito di olivina o di pirosseno trimetrico, potendosi così distinguere condri olivinici e condri di pirosseno trimetrico. Essi sono quasi sempre polisomatici,

⁽¹⁾ G. Tschermak, *Die mikroskopische Beschaffenheit der Meteoriten erläutert durch photographische Abbildungen*. Stuttgart, 1885.

cioè risultano dall'unione di molti individui della stessa specie; solo fra i condri olivini si ha qualche esempio di sviluppo monosomatico. I condri di pirosseno trimetrico talvolta manifestano una caratteristica struttura fibrosa, i condri olivini formazioni nucleate con rivestimento esterno di pirosseno trimetrico, o in cui il nucleo è rappresentato da un grande cristallo di olivina ovvero da lamelle di olivina disposte parallelamente e separate da interposizioni vetrose brune, e la zona periferica da un'intima miscela con disposizione a mosaico di olivina e pirosseno trimetrico. Nei tre casi ora considerati ai minerali essenziali si aggiungono in quantità variabilissime ferro, pirrotite, materiale carbonioso, cromite, augite, plagioclasio granulare, vetro bruno. Meno frequenti sono i condri vetrosi, che in massima parte risultano di vetro granuloso bruno o colorato in violaceo pallidissimo, e ordinariamente presentano numerosi prodotti brifrangenti di devetrificazione. Alcuni condri in cui è penetrata una quantità rilevante della massa fondamentale sono colorati in nero, e si chiamano per ciò condri neri (*Schwarze Chondren* di Tschermak); oltre i noti minerali opachi essi contengono molte granulazioni trasparenti di olivina e pirosseno trimetrico. Infine ho notato formazioni eccezionali, in cui prevale l'augite, e i condri finamente granulari, lobati, che in sezione appaiono torbidi simili a feltro, e che, secondo Tschermak ⁽¹⁾, sono caratteristici delle condrite carboniose e probabilmente risultano di olivina. Il condro isolato, durissimo, che ebbi dal prof. Roccella, ha la forma di una sferetta del diametro di 5 mm., ricoperta da un'incrostazione nera di sostanza carboniosa, ferro e pirrotite; il nucleo, che è essenzialmente costituito di olivina in grandi forme poligonali, presenta, oltre i minerali opachi e il pirosseno trimetrico, caratteristici cristalli di augite.

Conformemente a ciò che fu riconosciuto nei caratteri esterni, la struttura della meteorite, studiata microscopicamente, è cataclastica, tufacea. La sua densità a 18° C. è di 3,21. Dalle tavole di Tschermak si rileva infine che oltre l'aspetto esterno anche la sua costituzione microscopica è in generale analoga a quella della meteorite di Renazzo, in cui per la diffusione del materiale carbonioso nella massa fondamentale si ha un esempio tipico di condrite carboniosa.

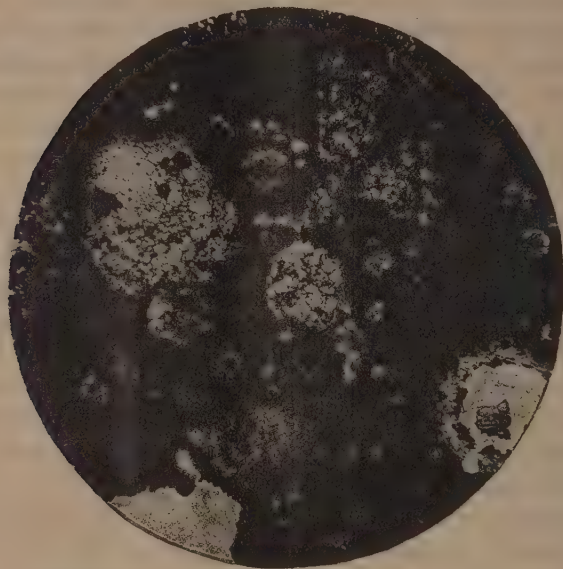
Concludendo, dalle osservazioni fatte nelle mie sezioni sottili e nei pochi frammenti di cui potei disporre, risulta che la meteorite di Vigarano Pieve è una *condrite carboniosa di struttura tufacea*, simile a quella di Renazzo caduta nel 1824. In essa sono minerali essenziali: *olivina* e *pirosseno trimetrico*, frequentissimi: *ferro* e *pirrotite*, accessori: *cromite*, *plagioclasio*, *vetro*, *augite*, *materiale carbonioso*. I condri sono di sei specie:

1. condri di olivina e pirosseno trimetrico;
2. condri neri (olivina, pirosseno trimetrico, minerali opachi della massa fondamentale);

⁽¹⁾ Op. cit.

3. condri vetrosi;
4. condri olivinici;
5. condri di pirosseno trimetrico;
6. condri augitici.

Nei minerali è notevole la presenza di numerose forme frammentarie e linee di frattura, che accennano a fenomeni di dinamometamorfismo (Rénard)⁽¹⁾ o a rapidi cambiamenti di temperatura (Tschermak)⁽²⁾.



Fotografia della sezione sottile. Condri di olivina e pirosseno trimetrico, condro nero.
Luce ordinaria. Ingr. 65.

Il prof. F. Calzolari dell'Università di Ferrara ha già cominciato l'analisi chimica della meteorite, che sarà oggetto di una sua prossima pubblicazione.

⁽¹⁾ A. F. Rénard, *Recherches sur le mode de formation des météorites pierreuses* (Bull. soc. belge de géologie, 1897); *Recherches sur le mode de structure des météorites chondritiques. Université des phénomènes du metamorphisme mécanique* (Bull. de l'Acad. royale de Belgique, 1899).

⁽²⁾ Op. cit.

Viticultura. — *La vegetazione invernale delle viti a Catania.* Nota di F. A. SANNINO, presentata dal Socio G. CUBONI.

A metà di dicembre dello scorso anno, arrivando a Catania, fui colpito dalla persistenza delle foglie sulle viti nostrane.

Il fenomeno non è dovuto ai sali di rame, perchè la poltiglia bordolese non viene adoperata. Devesi invece alla mitezza del clima, specialmente sui fianchi dell'Etna, dove nella zona bassa le brinate sono quasi ignote. E anche ora (16 gennaio 1910) non mancano viti con le foglie dal colore giallo caratteristico che prendono in autunno. Ma si trova ancora una certa quantità di clorofilla, che è causa del prolungarsi della funzione di assimilazione. A questa certamente è favorevole il cielo sereno, la viva luce solare e l'alta temperatura dell'aria, che qui raggiunge d'inverno anche il massimo di 20 centigradi; ed è noto, per le esperienze del prof. Cuboni⁽¹⁾, che tale funzione aveva luogo a Conegliano in novembre anche con la temperatura di 8 centigradi.

Questo prolungarsi della funzione clorofillica delle foglie di viti deve riuscire di non poca utilità alla buona maturazione del legno, e conferma la spiegazione data dal Müntz della fertilità delle viti dei paesi caldi ed asciutti coltivati in terreni mai o scarsamente concimati.

D'altra parte non compromette la normale vegetazione della vite, non essendo soppresso il periodo di riposo necessario alla fruttificazione regolare. Le foglie, infatti, cadono più tardi per effetto del vento che le dissecca lentamente, mentre nei paesi freddi il disseccamento che ne accompagna la caduta è causato dal gelo.

Ad ogni modo la potatura secca anticipata permette al coltivatore di assegnare al periodo di riposo della vite l'indispensabile durata..

A Catania la vegetazione invernale delle viti si può manifestare in altro modo.

Una vigna fillosserata, che nel terreno lavico dell'Etna soffre il secco durante l'estate, presentava a metà di dicembre lo sviluppo anticipato di qualche germoglio verso l'estremità dei tralci interi di viti non ancora sottoposte al lavoro della potatura secca o legnosa, mentre le foglie vecchie erano cadute molto per tempo.

Lo sviluppo di questi germogli si è iniziato verso la fine di novembre, ed in certe annate di maggiore secchezza, comincia pure verso la fine di

⁽¹⁾ G. Cuboni. *Ricerche sulla formazione dell'amido nelle foglie della vite.* Rivista di viticoltura ed enologia italiana. Anno IX, Conegliano 1885, pagg. 3 e 33.

ottobre. Ai primi di gennaio, dopo circa un mese, molti di essi avevano raggiunto circa 20 cm. di lunghezza, con 5 foglioline completamente aperte. Qualche germoglio nato verso la metà del tralcio portava grappoli.

Questi germogli indubbiamente si sviluppano a spesa dei materiali di riserva accumulati nel legno, e se in luogo di uno solo per vite se ne sviluppassero molti, la pianta s'indebolirebbe.

Ma seguitando ad accrescersi, arrivano a compiere la funzione clorofillica. La *prova dell'iodio* ⁽¹⁾, ideata dal Sachs e sperimentata dal Cuboni a Conegliano, mi ha dato, alla fine di dicembre, risultati positivi con le foglie più adulte di germogli lunghi 20 cm. e della età di circa un mese. Si noti però che la prova dell'iodio non è stata del tutto conforme a quella che ha luogo nel periodo normale della vegetazione delle viti, perchè la foglia trattata con la tintura di iodio non si è decolorata quando si è fatta bollire con l'acqua. Soltanto in una delle prove fatte si è avuto a caldo scolorimento totale, e nuova colorazione, col raffreddamento, solo in qualche parte della lamina fogliare.

Questa vegetazione anticipata della vite durante l'inverno — la quale nei primi periodi è causa di consumo di materiali di riserva — si può, al solito, evitare mediante la potatura secca anticipata, che fa cadere quel tratto di tralcio su cui di regola si sviluppa il germoglio anticipato.

Un'altra osservazione ha permesso di fare la vegetazione invernale delle viti relativamente allo sviluppo della peronospora.

Il 6 gennaio 1910 in contrada Nitta, al confine tra le così dette *Terre forti* e la *Piana* di Catania nel R. vigneto sperimentale per la coltivazione degli ibridi produttori diretti, ho trovato in vegetazione uno degli ibridi del Malegue, il 55-27. Su di un germoglio della solita lunghezza di 25 cm. circa, la 2^a foglia, a partire dalla base, aveva metà della lamina con un colore giallognolo dell'apparenza delle foglie peronosporate. Raccolta la foglia pregai il dott. Scalia, professore di botanica e di patologia vegetale nella R. Scuola enologica di Catania, di metterla in camera umida per vedere se si trattava proprio di peronospora. Ed infatti dopo pochi giorni sulla pagina inferiore comparve la caratteristica efflorescenza bianca, che si vede nelle infezioni autunnali sulle foglie non trattate con poltiglia bordolese.

La mitezza del clima della bassa regione dell'Etna, che rende possibile in pien'aria il germogliamento anticipato delle viti e finanche lo sviluppo della peronospora, dimostra la possibilità di una produzione molto anticipata di uve precoci mediante le serre *fredde* o *temperate* molto economiche e già in uso nella zona marittima della Provenza, ma ignote ai viticoltori di Sicilia e di altre zone marittime bagnate dal Mediterraneo.

(1) G. Cuboni, lav. cit. pag. 5.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente BLASERNA ricorda con rammarico le perdite subite dall'Accademia nella persona dei seguenti Soci:

Senatore prof. STANISLAO CANNIZZARO, Socio nazionale, morto il 10 maggio 1910; apparteneva all'Accademia per la Chimica sino dal 6 aprile 1873;

Prof. E. VAN BENEDEN, mancato ai vivi il 28 aprile 1910; apparteneva il defunto Socio straniero all'Accademia, per la Zoologia e Morfologia, sino dal 9 agosto 1899;

Prof. GUGLIELMO HUGGINS, morto il 13 maggio 1910; faceva parte il defunto Socio straniero dell'Accademia, per l'Astronomia, sin dal 26 luglio 1883.

Lo stesso PRESIDENTE aggiunge che dei Soci predetti sarà fatta la commemorazione nel prossimo anno accademico.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario GRASSI richiama l'attenzione dei Colleghi sulle pubblicazioni del Socio RIGHI: *Sulla ionizzazione dell'aria*; *Sulla traiettoria percorsa da un elettrone attorno ad un ione del campo magnetico*; DI STEFANO: *Cenno storico sullo sviluppo degli studii geologici in Sicilia*; PICKERING: *The future of Astronomy*.
